This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received Bd. Nov. 1893
Accessions No 53419. Class No.
CHEMISTRY
LIBRARY

Verzeichnis und Titelabkürzungen

(für 1893 Band I)

der Zeitschriften, über deren Inhalt im Chem. Central-Blatt referiert wird.

A. LIEBIG's Ann.
AB. Arch. Biolog.
ABlg. Ann. soc. géol. Belg.
ABH. Allg. Brauer- u. H.-Ztg.
ACF. Annali Chim. Farm.
AGen. Arch. sc. phys. Genève.
Agén. Arch. gén. méd.
AGeo. Atti R. Acc. Georgofili.
AGes. Arbb. Kais. Ges.-A.
Agr. Annali Agricolt.
Agron. Ann. agron.
Agpr. Agricolt. prat.
AH. Arch. Hyg.
AHy. Ann. d'Hyg.
AInc. Atti R. Istit. d'Incorrag.
AIP. Ann. Inst. Pasteur.
AIt. Arch. ital. Biol.
Als. J. Pharm. d'Als.-Lorr.
ALw. Ann. Landw.
AMB. Arch. méd. Belges.
AmCh. Amer. Chem. J.
AMod. Atti Soc. Naturalisti Modena.
AmPh. Amer. J. Pharm.
AmR. Amer. Chem. Rev.
An. Ann. Chim. Phys.
Anl. Analyst.
AÖ. Allg. Öst. Chem.-Techn.-Ztg.
— Arch. Sc. biolog. St. Pétersb.
AÖn. Ann. Önol.
APth. Arch. exp. Pathol. u. Pharmak.
ApZ. Apoth.-Ztg.
Ar. Arch. der Pharm.
Ars. Archs. de Pharm.
Arn. Archs. Physiol. norm. et path.
ASa. Abh. K. Sächs. Ges. Wiss.
ATh. Arch. Tierheilk.
ATor. Atti R. Accad. Torino.
ATos. Atti R. Soc. Toscana.
AVen. Atti R. Istit. Veneto.
B. Ber. Dtsch. chem. Ges.
BAm. Bull. Acad. méd. Paris.
BAss. Brit. Assoc.
Bayr. Freie Ver. d. bayer. Vertr. d. angew. Ch.
BBlg. Bull. Acad. Belge.
Bei. Beibl. WIED. Ann.
BF. Boll. Farm.
BHa. Ber. ldw. Inst. Halle.
BHSal. Z. Berg-, H.- und Sal.-Wes. Preufs. St.
BHZ. Berg.-Hüttenm.-Ztg.
BIED. BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch.
Biol. Biol. Centr.-Bl.
BJ. Jahrb. wiss. Bot.
BIGw. Bayr. Ind.-Gew.-Bl.
Bkl. Berl. klin. Wchschr.
Bm. Braumst. Chicago.
BMfr. Bull. Soc. franç. Minéral.
BNap. Boll. Soc. Natural. Napoli.
BÖ. Ber. Öster. chem. Ges.
BÖF. Ber. Österr. Ges. Förder. chem. Ind.
BöZ. Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind.
Bost. Bost. med. surg. J.
Bot. Ber. Dtsch. botan. Ges.
BotC. Bot. Centr.-Bl.
BotZ. Bot. Ztg.
BPar. Bull. Soc. Chim. Paris.
BPt. Bull. Acad. St. Pétersb.
BrJ. Brewers J.
Brm. Brit. med. J.

BRom. Boll. R. Accad. med. Roma.
Brt. Ber. Russ. Techn. Ges.
Brux. Bull. Soc. roy. Bruxelles.
Bth. Bull. gén. Thérapie.
BTr. Boll. Soc. Adriat.
BVen. Boll. Soc. Veneto-Trentina.
BVit. Boll. Soc. gen. Viticoltori.
C. C.
Č. Cas. českého lékárnictva (Böhm. pharm. Ztschr. Prag).
CAug. Centr. prakt. Augenheilk.
CAz. Ch.-techn. Centr.-Anz.
CBk. Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk.
CEl. Centr.-Bl. f. Elektrotechn.
CGp. Centr.-Bl. f. allg. Gesundhtspfl.
ChDr. Chemiker u. Drog.
ChN. Chem. News.
ChZ. Chem.-Ztg.
ChI. Chem. Ind.
Civ. Civil-Ing.
Ckl. Centr.-Bl. f. klin. Med.
Cm. Centr.-Bl. f. med. Wiss.
CPh. Centr.-Bl. f. Physiol.
CPp. Centr.Bl. f. Papierf.
Cr. C. r. Soc. de Biologie.
D. Dingl. Pol. J.
DAm. Deutsche Amer. Apoth.-Ztg.
DAr. Deutsches Arch. f. klin. Med.
DBR. Du Bois-Reymond's Arch.
DCh. Dtsch. Chem.-Ztg.
DG. Ztschr. Dtsch. geol. Ges. Berlin.
DI. Dtsch. Ind.-Ztg.
DMW. Dtsch. med. Wchschr.
DMZ. Dtsch. Med. Ztg.
Drg. Druggist Circ.
DVG. Dtsch. Viertl. f. öff. Ges.
DW. Dtsch. Weinztg.
Dy. J. Soc. Dyers and Colourists.
DZI. Dtsch. Zucker-Ind.
EM. Engin. Min. J.
ESa. Erläut. d. geol. Spez.-Karte von Sachsen.
F. Farm. ital.
FAgr. Forsch. auf d. Geb. d. Agric.-Physik.
FM. Fortschr. Medic.
FVi. Forsch. a. d. Geb. d. Viehhaltg.
Gas. J. f. Gasbel.
Gb. Gerber.
Gbl. Bull. Stat. agric. Gembloux.
GFarm. Giorn. Farm. Chim.
GFTr. Giorn. Farm. Trentino.
GI. Gesundh.-Ing.
Gl. Glasnik.
Gö. Gött. gel. Anz.
GOsp. Gaz. d. Ospitali.
GPa. Giorn. Sc. nat. ed echon. Palermo.
GTo. Giorn. R. Acc. Med. Torino.
Gvin. Giorn. vinic.
Gz. Gaz. chim. ital.
HK. Hopfenk.
Hlf. Helfenberger Annalen.
I. Industries.
IB. Indust.-Bl.
IR. Ind. Review.
Ir. Iron.
JA. Jernkontorets Annaler.
JaBot. Jahrb. f. wiss. Bot.
JAm. J. Amer. Chem. Soc.
JACh. J. Analyt. and Appl. Chem.
JAnv. J. Pharm. Anvers.
JBelg. J. Acad. Belge.
JCh. J. Chem. Soc. London.
JGaz. J. usines gaz.
JGö. Jahresb. Hyg. Inst. Göttingen.
JGV. J. öff. Gesundhtspfl.
JH. J. d'Hygiène.
JKi. Jahresb. Milchw.-Vers.-Stat Kiel.
JLw. J. Landw.
JMic. J. microsc. Soc.
JPCh. J. Pharm. Chim.
Jpr. J. pr. Chem.
JRou. J. Soc. ind. Rouen.
JSa. Jahresb. Berg.-H. Sachs.
JSI. J. Soc. Chem. Ind.
LCh. Listy chemické.
LChS. London Chem. Soc.
LJa. Landw. Jahrbb.
LSchw. Landw. Jahrb. Schweiz.
LSp. Sperimentale.
LT. Lpzg. Mhft. Textilind.
Lum. Lum. électr.
LVSt. Landw. Ver.-Stat.
Maa. Maandbl. natuurw.
MBerl. Math. natw. Mitt. Berlin.
MCh. Monatshefte f. Chemie.
MChR. Med.-chir. Rdsch.
MD. Monatshefte f. pr. Dermat.
Medd. Meddel. fra Carlsberg Labor.
MGP. Monatsbl. öff. Gesundh.
MGes. Mitt. Ges.-Amt.
MGWi. Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien.
MJ. Medical J.
MJa. Jahrb. f. Mineral.
MMag. Min. Magaz. London.
MMW. Münch. med Wchschr.
Moo. Mitt. Ver. Förd. d. Moorkultur.
Msc. Mon. scient.
MSp. Mem. Soc. Spettroscopisti ital.
MSPr. Min. scient.. Prefs.
MTBerl. Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin.
MUng. Math. naturw. Ber. Ungarn.
Mulh. Bull. Soc. ind. Mulhouse.
MZ. Milch-Ztg.
NBr. Nordd. Brauztg.
NDr. National Druggist.
NedPh. Nederl. Tijdschr. Pharm.
NRd. Naturw. Rundsch.
Naturw. Wchschr.
NRm. Nouv. Remèdes.
NRV. Nuovo Rass. Viticoltura.

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXIV. JAHRGANG (IV. FOLGE. V. JAHRGANG) BAND I.

JANUAR BIS JUNI 1893.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. F. MUHLERT IN MÜLHAUSEN I/E. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG. — DR. A. WIHTOL IN ST. PETERSBURG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1893.

CHEMISTRY
LIBRARY

53419

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Allgemeines.

Kritischer Koeffizient 3. Erinnerung an C. W. Scheele 241.

Flüssigkeiten.

Messung d. Dampfdrucke v. Lagg. 74.

Elektrizität.

Darst. v. reinem Stickstoff 292.
Verbesserungen in elektrischen Batterien 190*. Elektromotorische Kräfte galv. Kombinationen 241. Leitfähigkeit der Phosphors. u. d. alkal. Phosphate 294. Elektrochem. Unterss. 377. Elektrische Leitfähigkeit v. Lagg. 505. Elektrische Leitfähigkeit u. Gefrierpunkt der wss. Lagg. einiger Fluoride 505. Elektrochem. Verss. 505. Elektrolyse d. metaleptischen Derivv. organ. Säuren 970.

Licht.

Brechungsindizes u. magnetische Rotation v. Schwefelsäurelsgg. 4. 506. Refraktion u. Dispersion in isomorphen zweiaxigen Krystallen 454. 556. Best. der Molekularrefraktion u. Dispersion 555. Magnetische Rotation 765
Neue Banden und Linien im Emissionsspektrum d. Ammoniak-Oxygen-Flamme 242. Neue Linien im brechbarsten, ultravioletten Emissionsspektrum d. metallischen Calciums 242. Emissionsspektrum u. Nachweis d. Siliciums 765. Linienspektrum d. Kohlenstoffes im Induktionsfunken 765. Das ultraviolette Linienspektrum des elementaren Bors 1057.
Rotationsvermögen d. Lagg. 4. Magnetische Rotation v. Schwefel- u. Salpeters. 5. 506. Einfl. d. Temperatur auf das Rotationsvermögen d. Fll. 919.

Apparate.

Galvanische Batterien 630*. Depolarisatoren bei d. Elektrolyse 630*. Unterss. über das Leclanché-Element 971.
Apparate zur Best. der im Trinkw. gel. Gase 1. Rühr- u. Filterapparat 1. Universal-Gasvolumeter 1. Neue Quecksilberluftpumpe 1. Schwefelwasserstoffapparat 2. Erzeugung elektrolytischer Diaphragmen 70*. Behandlung d. Polarisationsapparate 72*. Neuer Trockenschrank 73. Thermoregulator für Petroleumheizung 73. Schüttelapparat für Laboratorien 145. Kühlrohr für flüchtige Fll. 145. Mikrogaslampen 289. Heber 289. Viskosimeter 290. Neuer elektrischer Ofen 291. Kolorimetrische Doppelpipette 291. Laboratoriumsgeräte aus Aluminium 292. Laboratoriumsapparat 409. Kupfer- u. Eisenblasen für d. Laboratoriumsgebrauch 409. Zweckmäfsigste Elektrizitätsquelle für chem. Laboratorien 410. Selbstthätige Quecksilberluftpumpe 449. Volumenometer 450. Glühofen für sehr hohe Temperaturen 453. Vereinfachung bei d. fraktionierten Destillation 553. Saug- u. Druckapparat 553. Verbrennungspunkt 553. 683. Schüttelvorrichtung zur Extraktion v. Superphosphaten 554. Druckregulator 681. Reduktion d. Barometerstandes auf 760 mm 682. Neue Gasentwicklungsapparate 682. Schwefelwasserstoffapparat 683.

Verschluſs-Vorrichtung für Schwefelwasserstoff 684. Alloisomerie 685. Elektrischer Ofen 687. 761. 913. Brütapp. 688. Flaschenbürette 761. Schüttelapparat 762. Destillationskühler 762. Absorptions- u. Waschapparat 764. Thermoregulator 764. Neue Wasserstrahlluftpumpe 913. Selbstthätige Blutgaspumpe 913. Entleeren grofer Flaschen 914. Neue Formen v. App. 914. Vakuumtrockenapp. 915. Thermoregulator 915. Neuer Extraktionsapparat 917. Quecksilberluftpumpe 617. Best. d. spez. Gewichtes von in W. gel. Salzen 918. Goniometer mit zwei Kreisen 919. Vorrichtung am Mikroskope zur raschen Umwandlung paralleler Lichtstrahlen in konvergente 919. Glycerin als Heizfl. im Soxhlet'schen Trockenapp. 969. Apparate zum Trocknen 969. Elektrolyse von Kupfersulfat 970. Lötrohrbeschläge auf Glas 970. Verbrennungsofen 998*.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Dampfspannungen d. Lsgg. v. S u. P in CS_2 6. Theorie d. Lsgg. 6. 506. Allgemeine Methode der chemischen Synthese 6. 458. 971. Beziehungen der physikalischen und chem. Eigenschaften d. chem. Elemente u. Verbb. 7. Lsg. v. Natriumsilikaten 74. Schmelzpunkt d. Lösungsmittel 74. Das kryoskopische Verh. schwacher Lsgg. 75. Modifikation von Beckmann's Siedepunktbest. 76. Leuchtkraft der Gasflammen 76. Ursprung der Farbe 76. 77. 247. 379. 506. 508. 715. 766. 767. 768. 810. Kritisches Volum 146. Kritische Dichte 146. Siedepunkte verschiedener Fll. bei gleichem Druck 147. Affinitätsgröfsen org. Säuren 147. Verdampfungswärme 148. Physische Verhältnisse der Metallammoniakverbb. 148. Fortpflanzung d. Wärme in Krystallen 148. Stereochemie des Stickstoffs 242. Addition von Chlor zu mehrbasischen, ungesättigten Fettsäuren 243. Hypothesen v. Le Bel—van't Hoff und Wislicenus 245. Beziehungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren 246. Graphochem. Rechnen 246. 771. Studium der chem. Rkk. in einer Flüssigkeitsmasse durch die Brechungskoeffizienten 247. Stereochemie 247. Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen 294. Theorie d. Lsgg. 295. Thermodynamische Potentiale 295. Zersetzung von Silberchloracetat 295. Relative Massen der Atome der chem. Elemente 378. 506. Schmelzpunkt anorgan. Körper 379. Dissociation von Salzen in ihre Ionen durch Krystallw. 379. Diffusion v. Substanzen in d. Lsg. 454. Unterss. über die Dissociation v. Salzhydraten und analogen Verbb. 455. Molekularvolum gelöster Alkalisalze u. Säuren 455. Peroxyde u. sog. Doppelhaloide 455. Osmotischer Druck 456. Anw. d. Beckmann'schen Siedeapparate 456. Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische 457. Graphochemie der Grundstoffe 458. Gefrierpunkt sehr verd. Lsgg. 458. Allgemeine Theorie d. chem. Wrkg. 461. Gemische v. Kohlens. u. Chlormethyl 506. Best. d. Molekulargröfse aus d. Verdunstungsvermögen 507. Lösungsisothermen 507. Das periodische Gesetz 507. Best. d. thermischen Ausdehnung der Fll. 508. 713. Best. der thermischen Ausdehnungen u. d. spez. Volums d. Paraffine 508. 713. Löslichkeiten 557. Stereochemie 557. 920. Neues System des Atomgewichte 593. Einfl. der Temperatur auf das Rotationsvermögen der Fll. 593. Mischungen v. Ä. u. W. 594. Zusammenhang zwischen d. Krystallwinkeln u. dem Atomgewicht isomorpher Salze 713. Verh. einiger Elektrolyte in nichthomogenem Lösungungsmittel 714. Isothermenflächen v. Salzlsgg. 714. Diffusion in wss. Salzlsgg. 714. Explosionstemperaturen v. Gasgemischen 714. Best. d. Gefrierpunktes sehr verd. Salzlsgg. 715. Konst. und physikalische Konstante v. aromatischen Aminen 715. Verbrennungswärme gechlorter Verbb. 766. Dissociation von NaCl 766. Dissociationswärme einiger Säuren 768. Deutung d. Affinität 769. Ionen-Geschwindigkeiten 770. Optische Eigenschaften zur Best. d. Struktur 809. Berechnung d. Atomgewichte 809. Kryoskopisches Verh. einiger Acetate schwacher Basen 810. Neues Diagramm des periodischen Gesetzes 811. Spektrophotometrische Unters. d. Salze aromatischer Basen 811. Bildg. d. Amylester aus Säuren u. Amylen 812. Beteiligung eines Lösungsmittels an chem. Rkk. 812. Cyklische Gleichgewichte 813. Phenanthren als Lösungsmittel bei d. Best. d.

Molekulargewichts nach Raoult 920. Hydrolysen in wss. Salzlsgg. 920. Best. d. Atomgewichts 920. Best. d. elektrolytischen Dissociation von Salzen 921. Verhältnis d. Energien d. fortschreitenden Bewegung d. Moleküle u. d. inneren Molekularbewegung d. Gase 922. Gleichgewichtszustände v. Salzlsgg. mit festen Phasen 922. Schmelzung v. Paraffinen 971. Einfl. d. Verdünnung auf d. Schnelligkeit chem. Rkk. 972. Permeabilität v. Niederschlagsmembranen 1001. Berechnung einiger Konstanten 1001. Berechnung d. Dampfdrucke gesättigter Dämpfe 1001. Dissociation d. W. 1002. Best. von Gefrierpunktserniedrigungen 1003. Beckmann's Siedemethode zur Best. des Molekulargewichts 1003. Einfl. d. Bors. auf d. Leitfähigkeit wss. Lsgg. v. org. Säuren 1003. Spektrochemie d. Stickstoffs 1004. Verdampfungswärme d. fl. Chlorwasserstoffs. 1004. Zers. d. Oxals. durch Ferrisalze 1057. Dichten d. wichtigsten Gase 1058. Affinitätsgrößen d. Säuren 1059.

Thermochemie.

Verbrennungswärme d. Camphers 7. 248. Glyoxyls. 248. Isomere Allyl- u. Propenylverbb. 248. Beziehung zwischen d. Bildungswärmen u. d. Reaktionstemperaturen 248. α-Dibrompropions. 509. Bildungswärme des Arragonits 594. Thermochem. Daten über die αβ-Dibrompropions. 972.

Vorlesungsversuche.

Ein einfaches chem. Experiment 8. Verbrennung d. Ammoniaks als Vorlesungsversuch 295. Verbesserter Diffusionsapparat 922. Demonstration chem.-technologischer Prozesse 922. Verbrennen v. Zink 923. Verbrennen v. Quecksilber 923.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Löslichkeit einiger Metalljodide u. Metalloide in Jodmethylen 924.

Metalloide.

Kritische Reduktion d. Best. v. Stas über das Kaliumchromat 193. Bemerkungen über Hinrich's kritische Reduktion der Best. v. J. S. Stas 595.

Sauerstoff.

Übersättigung v. Sauerstofflsgg. 557. Optische Eigenschaften d. fl. Sauerstoffes 595. Einfl. d. Temperatur auf d. Ozonbildg. 633. Magnetische Eigenschaften d. fl. Sauerstoffs 1004.
Zus. d. Atmosphäre 771. Kohlensäuregehalt d. Atmosphäre 8.

Schwefel.

Gefrierpunkte v. Schwefelss. verschiedener Konzentration 8. Einw. v. J auf eine Mischung von Sulfit und Thiosulfat 193. Thionylbromid 509. Transportgefäße für Schwefelsäureanhydrid 813.

Selen.

Einwirkung v. Phosphorwasserstoffgas auf SeO_2 9.

Chlor.

Verflüssigung v. Gasen durch Elektrizität 9. Hydrate der Chlorwasserstoffsäure 595. 771.

Jod.

Einige Alkalijodate 337.

Brom.

Darst. v. HBr 193. 194. Bromwasserstoffs. 771.

Fluor.

Fluorschwefels. 9. 337.

Stickstoff.

Ursache d. verschiedenen Farben d. Salpeters. 9. Darst. N_2O 194. Imidosulfonate 195. Zwei Hydrate d. Salpeters. 196. 716. Bildg. von Stickoxydul 509. Siedepunkt v. N_2O 924.
Gewichtsanalytische Zus. d. W. 814.

Phosphor.

Phosphorjodosulfid 249. Brechungsvermögen d. Phosphors 461. 596. 716. Amidophosphors. 815. Darst. v. P_2O_5 aus d. niederen Oxyden des P 1005. Verb. v. O mit H 1005. Roter Phosphor ist nicht amorph 1060.

Antimon.

Einw. v. Sb auf HCl 197. Einw. v. K- u. Na-Hydrat auf Antimonoxyde 250. Fünffach-Schwefelantimon 510.

Kohlenstoff.

Spez. Gew. des CO u. Atomgewicht des C 197. Kohlenstoffchlorojodid 198. Entstehung d. Diamanten 597. Verh. der Holzkohle zu d. Halogenen 1061.

Bor.

Atomgewicht d. Bors 9. 511. 557. Spez. Wärme d. Bors 1061.

Kiesel.

Eigentümliche Bildg. d. Siliciums 771.

Wasserstoff.

Molekulargewicht und Brechungsvermögen d. Wasserstoffsuperoxyds 198. Zers. d. Wasserdampfes durch Magnesium 380. Eigenschaften d. H_2O_2-Lagg. 598.
Lsg. v. Luft im Seew. 634.

Metalle.

Kalium.

Einw. v. Jod auf Kaliumchlorat 10.
Einw. hoher Temperatur auf Metalloxyde 198.

Natrium.

Darst. v. Natriumborat 71*. Industrielle Darst. d. Natriumsuperoxyds 199. Darst. v. Superoxyden d. Alkalimetalle 630*.

Ammonium.

Einfl. d. elektrischen Dissociation auf die Zers. d. Ammoniumnitrits in wss. Lsg. 200.

Thallium.

Thallosulfit 337. Atomgewicht d. Thalliums 716.

Rubidium.

Doppelhaloide von Te mit K, Rb und Cs 817. Darst. v. Jodrubidium 997*.

Lithium.

Krystallform einiger Lithiumsalze 1006.

Calcium.

Basisches Calciumnitrat 10. Schmelzung v. Calciumcarbonat 200. 250. Calciumoxychlorid 380. Formel d. Chlorkalks 382. 462. 924. Verteilung von Calcium u. Magnesium in d. Natur 511. Konst. d. Chlorkalks 716. Fluoride der Alkalierdmetalle 1062.

Strontium.

Darst. d. Carbonate v. Strontium u. Barium 630*.

Magnesium.

Darst. v. Magnesiumstickstoff 337. Monomagnesiumphosphat 381.

Aluminium.

Verh. v. Aluminium zu Quecksilbersalzen 201. Widerstandsfähigkeit d. Aluminiums gegen W. 251. Aluminium 512. Zers. alkal. Aluminate bei Ggw. v. Thonerde 558. Zers. der alkal. Aluminate durch CO_2 598. Einw. lufthaltigen W. auf Aluminium 873. Darst. und Verwendbarkeit des Aluminiums 873. Legierungen des Al 924.

Beryllium.

Beryllium 512.

Cer und seltene Metalle.

Molekulargewicht der Gadoliniterde 338. Unters. d. seltenen Gadoliniterden 381. Elektrolyse v. Lsgg. seltener Erden 382. Einw. v. Kohle auf Salzlsgg. seltener Erden 462. Verh. d. Gadoliniterden gg. Anilin u. gg. salzsaures Anilin 462. Verh. der Gadoliniterden gg. Kaliumchromat 462. Photographische Eigenschaften d. Cersalze 716. Samarium 771. 817. Erbinerde 925.

Chrom.

Kryoskopisches Verh. d. wss. Lsgg. des violetten u. grünen Chromchlorids 201. Darst. v. Chrom durch Elektrolyse 201. Rasche Darst. v. Cr u. Mn 558. Chromfluoride 558. Krystallformen v. Cr und Ir 599. K- u. Am-Tetrachromat 717. Absorptionsspektra einiger Chromverbb. 817.

Eisen.

Oxydation von Eisenoxydulsalzlsgg. 71*. Eisenfluoride 201. Das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd 202. Rkk. d. Ferrisalze mit Sulfocyaniden 251. 512. Wolframeisen 252. Magnesium-Zink-Eisen 512. Einw. v. Wasserdampf auf Eisenchlorid 559. Mischkrystalle v. Salmiak u. Eisenchlorid 771. Reduktion v. Eisenoxydlsgg. 876. Verh. von Ferriacetatlsg. gegen

Schwefels. 925. Eisenchlorobromid 1006. Unters. der Ferrichlorid- u. -oxalatlsgg. 1007.

Zink.

Zinkate d. alkal. Erden 202. Reinigung arsenhaltigen Zinks 463. Ggw. v. Ammoniak im Zinkstaub 512.

Mangan.

Manganborat 252. 512. Flüchtigkeit des Mangans bei hohen Temperaturen 463. Flüchtigkeit d. Mangans 925. Hydrate d. Manganosulfats 1062.

Kobalt.

Konst. d. Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen 340. Kobalt 1007.

Nickel.

Doppelfluoride 463.

Uran.

Darst. v. Uran 559. Isomorphie v. Thonerde und Urandioxyd 925. Urandioxyd 925.

Gold.

Isolierung einer Verb. v. Gold u. Kadmium 203. Cäsium- u. Rubidium-Chloraurate, sowie -Bromaurate 342. Doppelhalogenverbb. 717. Einw. v. NaOH und KOH auf reines Gold u. Silber 876. Lsg. v. Au in Kaliumcyanid 926. Verflüchtigung v. Gold 926.

Platin.

Saures Kaliumplatonitrit 464. Unters. d. sauren Kaliumtriplatohexanitrits 559. Darst. v. Platinchlorür 717. Reduktion d. Kaliumplatinchlorids 772.

Palladium etc.

Ammoniakderivv. v. Ru_2Cl_6 252. Osmium 464. Einw. v. Chlor u. CO auf Iridium 513. Atomgewicht des Pd 513. Physikalische Eigenschaften d. geschmolzenen Rutheniums 634. Osmiummetall 717. Darst. von Iridiumdisulfid und Iridiumlithiumchlorid 718. Schwefelwasserstoffniederschlag in einer Lsg. von K-Ir-Chlorid 718.

Blei.

Cäsium- u. Kalium-Bleihaloide 465. Feste Verbb. v. Schwefeltrioxyd, W. und den Disulfaten od. sauren Sulfaten v. Natrium u. Kalium 630*. Best. d. Atomgewichts d. Bleies durch Stas 634. Doppelhaloide v. Blei u. Kalium 719.

Silber.

Silber 208. Silberchlorid 209. Doppel-Halogenverbb. d. Silbers und d. Alkalimetalle 342. Best. u. Entwässerung d. Silberoxydes 342. Schwefelsaures Silberoxydul 342. Verh. d. Kolloide in organ. Lösungsmitteln 382. Einw. d. As-, Sb- u. P-Wasserstoffs auf Silbernitrat 466. Verh. d. festen kolloidalen Silbers gg. d. elektrischen Strom 513. Berichtigung 634. Färbung silberner Gerätschaften 719. Silberalaun 877. Verh. d. festen kolloidalen Silbers gg. den elektrischen Strom 1007.

Quecksilber.

Cäsium-Mercuri-Haloide 342. Einw. v. KJ u. $Na_2S_2O_3$ auf Merkuroammoniumsalze 559. Neue Merkuroammoniumsalze 559. Reinigung v. CS_2 719. Löslichkeit des Quecksilberjodids in Jodmethylen 923.

Kupfer.

Schürmann's Reaktionen 203. Kupferphosphid 204. Verbb. v. Cu_2Cy_2 mit alkalischen Cyaniden 560. Kupfergegenstände aus Chaldäa 560. Reaktion d. Kupfersalze 719. Einw. der Metalle auf Salpeters. 719. Entwässerung des Kupferhydroxyds 926. Nitrokupfer 926.

Wismut.

Einw. des Bi auf HCl 253. Einw. d. Alkalihaloide auf Blei- und Wismuthaloide 818.

Kadmium.

Zink- u. Kadmiumfluoride 720.

Molybdän.

Komplexe Säuren 467. Komplexe anorgan. Säuren 469. Permolybtäns. und Permolybdate 772.

Wolfram.

Eisen-Wolfram-Legierung 382. Komplexe anorgan. Säuren 927. Kondensierte anorgan. Säuren 927.

Vanad.

Bildg. v. Sulfosalzen d. Vanadins 927.

Legierungen.

Zerfallen einer Weifsguís-Aluminiumlegierung 204. Erniedrigung d. Erstarrungspunkte von Kadmium, Wismut u. Blei in Legierung mit anderen Metallen 205. Legierungen von Sn u. Fe 502.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Vertretung v. O durch Schwefel 1007.

Krystallographie.

Krystallographische Unters. organ. Verbb. 79. Krystallographisch-chemische Untersuchungen 927. Hydrierte Phtalss. und p-Diketohexamethylen 973. Disalicylaldehyd 973.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Darst. d. Acetylens 469. Der Heptin des Perseïts 469. Identität des KW-stoffs C_7H_{14} aus Perseït mit Heptanaphten 689. Verh. von Äthylen bei der Explosion mit weniger als seinem eigenen Volum Sauerstoff 79. Darst. v. Perjodäthylen 149. Zus. d. käuflichen Amylens 383. Darst. v. Acetylen 560. Dimethylallen 635. Einw. v. Nitrosylchlorid und NO_2 auf Olefine 635. Darst. v. reinem Amylen 997*. Zers. d. Chloroforms in Ggw. v. Jod 469. Synthese v. Mononitroparaffinen 513.

Alkohole.

Die Hydrate d. Alkohole 205. Methyl- u. Äthylalkohol als Lösungsmittel 296. Einw. v. HF auf Alkohole 206. Methyl- und Äthylalkohol 599. Destillation von Alkohol-Wassergemischen 819. Amylalkohol 599. Psyllostearylalkohol 10. Allylmethyläthylcarbinol 635. Allylmethylhexylcarbinol 636. Äthylmethylpropyläthylenglykol 686. Methyläthylpinakon 383. Glycerin 411. Synthese d. Erythrits 877.

Säuren.

Substitution alipathischer Säuren 80. Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen 636. Reaktion d. Natriumacetates 296. Elektrolyse d. Trichloressigs. 296. Die beiden Modifikationen der Monochloressigs. 975. Neue Verbb. d. Daturins. 10. Löslichkeit v. stearinsaurem u. palmitinsaurem Blei in Äther 687. Einw. v. P_2O_5 auf Fettss. 721. Umlagerungen bei ungesättigten Säuren 412. Geometrisch-isomere Crotonss. 413. β-Chlorcrotons. 637. Penyl-α-oxycrotons. 637. Angelika- u. Tiglins. 10. Bromadditionsprodd. der Angelikas. und Tiglins. 149. Natur d. Gemische v. Angelikasäuredibromür u. Tiglinsäuredibromür 975. Leinöls. in tierischen Fetten 383. Oleïns. und Erukas. 637. Brassidins. 638. 639. Isoerukas. 638. Elaïdins. 638. Struktur d. Öls. u. Erukas. 639. Behens. 639. Derivv. d. β-Methyladipins. 877. Einw. d. Schwefels. auf Behenols. 877. Tetrolsäuredijodid und Acetylendicarbonsäuredijodid 878. Oxydationsprodd. d. Behenols. 820. Diglykols. u. Thiodiglykols. 80. Das Glykolid u. seine Homologen 514. Glykolid v. Heintz 639. Zers. d. Oxals.-Lsgg. 11. Wasserfreie Oxals. 81. Konst. d. Glyoxyls. 81. Einw. v. Jods. auf Malons. u. die Trijodessigs. 772. Neues Diureïd d. Oxalylmalons. 878. Zerlegung von Methoxybernsteins. in ihre optisch aktiven Komponenten 383. 514. Optisch aktive Äthoxybernsteins. 384. 514. Asymmetrische Dicarbonss. 600. 689. Ester d. Methylbernsteins. (Brenzweins.) 600. 689. Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren 928. Propylidenessigs. u. Äthylidenpropions. 930. Derivv. d. symmetrischen Dimethylglutarss. 81. Ursachen d. Isomerie d. Fumar- und Maleïns. 206. Vermeintliche optische Aktivität d. Chlorfumars. 514. Dicarboxyglutakons. 83. Salze d. aktiven u. inaktiven Glycerins. 560. 690. Äther d. Glycerins. 820. Einw. v. Jods. auf Lävulins. 11. Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Brenztraubens. 514. Brenztraubensäureäthyläther 600. Derivv. d. Brenztraubens. 600. Trichlorbrenztraubens. 821. Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbons. 721. Propionylcyanid 1064. Synthese d. Isoäpfels. 11. Stereochemie d. Äpfelsäureverbb. 976. Löslichkeit v. Weinstein in verdünntem Alkohol 342. Stereochem. Formel der Weins. 416. 561. Bemerkungen gg. Colson 417. Calciumtartrat d. Destillationsrückstände 561. Anhydroderivv. d. Zitronen- u. Acomits. 83. Acetanhydrozitronens. 930.

Brenzschleimsäureamid 723. Chlorsulfobrenzschleimss. 821. Prod. d. trockenen Destillation d. Holzes 822.

Äther.

Einw. von Brom auf Chloräthyl und über Butanderivv. 83.
Perchlorameisensäureäthyläther und Perchloressigsäuremethyläther 84. Dichloräther 600.
Kondensation d. Ameisen- und Bernsteinsäureäthers 12. 207. Einw. v. Borfluorid auf Trimethylborat 149. Oxomalonsäureäthylester 253. Ester der salpetrigen Säure 384.
Konst. d. Natriumacetessigesters 12. Einw. der Chloride zweibasischer Säuren auf Natriumcyanessigester 84. Reaktionen d. Acetessigesters d. Salicylsäureäthylesters 690. Bezolazocyanessigester 879. Kondensation d. Acetylcyanessigesters 880. Einw. v. Methylenjodid auf Natracetessigäther 930.
Flüchtige Fettss. d. Butter 15. Wrkg. v. Natrium auf Epichlorhydrin 384. Vork. u. Menge freier Fettss. in Ölkuchen 515.

Aldehyde.

Meta- u. Paraldehyd 85. Deriv. d. Amidoacetals 385. Amidoacetaldehyd 385. 828. Bildg. d. Phorons. aus Phoron 880. Formaldehyd 931.

Aldoxime.

Struktur d. aliphatischen isomeren Oxime 342. Isomere d. Aldoxime 931.

Ketone.

Kondensation v. Chloral mit Ketonen 932.
Rhodanaceton 85. 297. Fabrikation von rohem Aceton 190*. Reduktionsprod. d. Dimethyldiacetylpentans 254. 515. Methyloxythiazol 297. Chlorierung d. Acetons 772. Einw. v. Salpeters. auf Aceton 823. Kondensationsprodd. d. Acetons mit Schwefels. 1008.
Einw. d. Amine d. Fettreihe auf Acetylaceton 150. Einw. d. Diamine auf Acetylaceton 151. Keton d. Dimethylpimelins. 824. Einw. von Acetylaceton auf Bromaceton 932.

Schwefelverbindungen.

Isomere Thetine 824.

Metallorganische.

Darst. d. Zinkäthyls 297. Darst. u. Eigenschaften d. Zinkisopropyls 977.

Amine, Amide, Imide, Phosphine.

Wechselwrkg. v. Hydroxylaminsalzen und Nitriten 15. Rotationsvermögen d. Diaminsalze 15. 16. 85. Menthylamin 85. Stereochem. Bezeichnung 207. Einw. salpetriger Säuren auf Tetramethylendiamin 515. Einw. v. Ammoniak auf Hypochlorite 640. Dimethylaminchloroplatinat 690. Derivv. v. Stickstoffhalogenverbb. 824. Hydroxylamin 880. Chloramine 1008.
Sulfocyanacetamid u. Isothiohydantoin 640. Amid u. Imid d. Schwefels. 825.
Verh. d. Alanins in höherer Temperatur 85. Konst. d. Leucins 386. 469. Stachydrin 935.
Bildg. v. Stickstoffwasserstoffs. 86. — Synthese d. Azoimide 600.
Polymeres Tribromacetonitril 690.

Tri-, Tetra-, Pentamethylen.

Ketopentamethylene u. Ketohexamethylene 297. Verbb. d. Hexamethylenamins 417. Butantetracarbons. und neue Bildungsweise v. Pentamethylenderivv. 601.

Furfuran.

Furfur- oder Furalkohol 418. Furfurallävulinss. 601.

Pyrrol.

Konst. d. Homopyrrole 17. Pyrazolon 87. 641. 881. Hydrogenation d. 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazols u. d. 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazols 207. Neue Pyrazolderivv. 207. Hydrogenation d. 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazols 207. Pt-Verbb. d. Pyrazols 254. 935. Einw. der Halogene auf 1-Phenylpyrazol 255. Einwrkg. des Propylalkohols auf Pyrrol 299. Pyrazolinreaktion 386. Pyrazolderivv. aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen 386. Isomerie der Diphenylpyrazole und der Pyrazolderivv. 419. Pyrazolderivv. aus ungesättigten Säuren 419. Phenyläthyldimethylpyrazol 419. 4-Phenylpyrazol 516. 5-Phenylpyrazol 516. Säuren der Pyrazolreihe 601. Synthesen v. Pyrazolderivv. 723. Synthese d. Pyrazolin-3,5-dicarbons. 726. Synthese d. Pyrazol-3,5-dicarbons. 727. Synthese d. Pyrazolin-3,4,5-tricarbons. 727. Darst. u. Derivv. des freien Pyrazols 728. Synthese der Pyrazol-3,4,5-tricarbons. 728. Synthese v. Homologen d. 1-Phenylpyrazols 729. Pyrazin 825. Abbau d. Cumalinringes 934. Darst. v. p-Äthoxyphenylmethylpyrazolidon 998*. Darst. eines chlorhaltigen Antipyrinabkömmlings 998*. Darst. von Dihydrodimethylphenyl-

pyrazolon 998*. Darst. von Oxäthylmethylphenylpyrazolon 998*. Pyrazolverbb. 1009. Phenylpyrazolidin 1065. Synthesen vermittels Natriumphenylhydrazins 1065.

Thiophen.

Krystallthiophen 881.

Kohlehydrate.

Gebrauch d. Ausdruckes: „Kohlehydrate" 881.

Inulin 690. Neue Bildungsweise des Isochinolins 881.

Kohlehydrate der Leguminosensamen 17. Birotation u. Hydrazonbildung bei Zuckerarten 18. Optische Isomere d. δ-Mannoheptans. 19. Laktose- u. Maltosecarbons. 20. Derivv. d. d-Mannoheptansäure 20. Zucker d. Agave americana 21. Adonit 344. 692. 826. Eine aus Birnenpektin entstehende Glucose 387. Lösliche Pentosen in Pflanzen 469. Inversion einiger Kohlehydrate 470. Nichtinversion des Rohrzuckers in wss. Lsg. 471. Theorie d. asymmetrischen Kohlenstoffs 516. 641. Blattlaushonig 691. Wirkg. des Eisenoxydes u. Eisenoxydhydrates auf Rohrzucker 691. Xylose 826. Abbau des Traubenzuckers 881. Phlorose 936. Calciumsaccharate 977. Pentosane in Pflanzen 1009.

Verzuckerung von Holzgummi 21. Arabisches Gummi 471. Polarimetrische Prüfung d. Gummiarten 471.

Das pflanzliche Amyloid 21. Muttersubstanzen des Holzgummis 22. Verh. der Cellulose gg. verdünnte Säuren u. verd. Alkalien 22.

Suberin 87. Oxycellulose u. Bornesit 420. Oxycellulose 516. Tunicin 602.

Freiwillige Oxydation der Humins. u. der Ackererde 471. Kalorimetrische Unters. der Humins. aus Zucker 471. Humussubstanzen 471.

Cyanderivate.

Einw. v. Salzs., sowie Bromwasserstoff auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl 299. Kondensation mittels Cyankalium 387. Kondensation v. Aceton mit Benzoin mittels Cyankalium 387. Apparate zur Darst. v. Cyaniden 630*. Gelbes Blutlaugensalz 773.

Dipropylcyanamid u. Dipropylcarbodiimid 602.

Nitrosoguanidin 641.

Theorien über d. Natur d. Knalls. 730.

Kohlensäurederivate.

Thermische Unters. über die Harnstoffderivv. d. Säuren mit 1 u. 2 Atomen C 344. Symmetrischer Dipropyl- Dipropylsulfoharnstoff 420. Phenyluracil 642.

Wrkg. d. Allylsulfocarbamids 22. Funktionen d. Hydurils. 152. Entschwefelung substituierter Thioharnstoffe 517. 692.

Verh. v. Carbaminthiosäureäthylester und Thiocarbaminsäureäthylester 300. Nucleïnbasen 421. Mehrbasische Ureïde u. Harns. 692. Hyduril- u. Desoxyamalins. 773. Thermische Unterss. d. Ureïde 826.

Aromatische Reihe.

Kohlenwasserstoffe.

Nitrosulfonss. 300. Aromatische Jodidchloride 301. 603. Elektrolytische Reduktion d. Nitrobenzols 422. 517. Elektrolytische Reduktionsprozesse 517. Darstellung d. o-Dinitrobenzols 518. Konst. der Jodide aromatischer Sulfonss. 518. Elektrolytische Reduktion d. Nitrobenzols zu p-Amidophenol 518. Die hydrierten Derivv. d. Benzols 518. Hydrogenisation d. Benzols 519. Reaktionen d. Jodbenzoldichlorids u. d. Jodosobenzols 603.

Einw. v. Br auf Toluol 87. Geschichte d. künstl. Moschus 471. Reindarst. des Benzolsulfinsäureäthyläthers u. d. p-Toluolsulfinsäureäthyläthers 603.

o-Xylolsulfonss. 388.

Phenetolsulfonss. 388.

Dihydrocymol 519.

Löslichkeit v. Triphenylmethan in Benzol 519.

Phenole.

Ammoniumpikrat 516. m-Amidophenol u. Derivv. 520. Zus. einiger alkalischer Phenate 562. Konst. d. wasserhaltigen alkal. Phenate 643. Ursache der Rotfärbung d. Phenols 695. Alkal. Phenate 732. Darstellung d. rohen Carbols. 882. Darst. v. Pikrins. 999*.

Phenole d. Braunkohlenteers 22.

Propylamidophenol 22. 255. 473.

Darst. v. Thymacetin 999*.

Additionsprodd. d. Benzo- u. Toluchinons 301. Derivv. d. Chloranils 644. Symmetrisches Dimethoxychinon 882.

Trioxyaurin aus Brenzcatechin 520.

Oxyxanthone 388. Dinaphtoxanthen 389. Diresorcin 521. Umwandlung d. Ketochloride des Resorcins u. Orcins in R-Pentenderivv. 775.

Konst. d. Monooxyxanthone 422.

Darst. v. Orcin 87. 521. Äther d. Homobrenzcatechins 473. Einw. v. Chlor auf Phenole 603. 773.

Kondensationen v. Chloral u. Butylchloral mit Aceton u. Acetophenon 732.

Alkohole.

Darst. d. o-Nitrobenzylalkohols 87.

Äther.

Einw. v. PCl_5O auf aromatische Kieselsäureäther 22. Schwefligsäureester der aromatischen Reihe 302. Sulfinsäureester 562. Äther d. Dibromthymols 563. Chem. Verh. d. Sulfinsäureester 695.

Verseifung v. Phenoläthern u. Säureäthern 256.

Benzylsilikat 23.

Reaktion d. Phenylphtaleïns 521. Fluoresceïngruppe 256. Nitroderivv. v. Phenolphtaleïn 563. Neue Derivv. d. Phenolphtaleïns 695.

Aldehyde.

Kondensationsprodd. d. Nitrobenzaldehyde mit Di- u. Monomethylresorcin 23. Oxalessigester 87. Dihydrobenzaldehydreaktion 732. Kondensation d. o-Chlorbenzalchlorides durch Metalle 828. Kondensation v. Benzaldehyd mit Desoxybenzoin 882.

Säuren.

Einw. v. Benzoylchlorid auf Ammoniak 23. Hexahydrobenzoësäure 302. Die in dem Erdöl aus Baku vorkommenden Säuren 303.

o-Cyanbenzoësäure 88.

p-Chlor-o-toluyls. u. Derivv. 1065. Monochlorderivv. d. o-Xylols 1067.

Die stereoisomeren Isopropylphenylglykolsäuren 207.

Darst. reiner Salicylsäure 71*. Darst. von reinem Chloroform 154. 303. Molekulargröfse v. Salicylid u. Homosalicylid 154. Salicylidbildg. 153. 303.

Xanthonderivv. 303.

Neue Phenylamidomilchs. aus Glykokoll u. Benzaldehyd 88.

Neue Derivv. d. Kresolglykols. 522.

Triacetyl- u. Tribenzoyldibromgallussäuren 696.

Verbb. der Phtals. mit den Phenolen 523. Spaltungsprodd. d. α-Oxyss. 644. Umlagerung v. Phtalidderivv. in Abkömmlinge d. $\alpha\gamma$-Diketohydrindens* 936.

Derivv. d. Homoterephtals. 208. Darst. v. α-Oxyuvitins. 336*.

Einw. von Diazobenzolchlorid auf die α-Oxyuvitins. 775.

Ester d. m-Oxyuvitins. 604.

Reduktionsprodd. d. o-Phenylendiessigsäure 523.

Heptanaphtensäure 88.

Ketone.

Aluminiumchlorid u. Nitrokörper 89. Gemischte fettaromatische Ketone 208. Aromatische Ketone 256. Verh. aromatischer Isonitrosoketone gg. Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid 304. Aromatische Tetraketone 304. Einw. d. Chlors auf die Isonitrosoketone 936.

Schwefelderivate.

Synthese d. symmetrischen Diphenylsulfonacetons 89. Darst. v. Sulfonsäuren und Sulfonen aus Harzölen 912*. Diphenylsulfonäthyläther 936.

Metallorganische.

Merkuranilverbb. 564.

Amine, Amide, Imide etc.

Verbb. d. Äpfel- u. Fumars. mit aromatischen Aminen 256. 696. Die beiden isomeren Benzylderivate der Nitroso-β-benzylhydroxylamins 1009.

Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Anilin 257. Einw. v. Phtalylchlorid auf Trinitroanilin 523. Umwandlung v. Anilin in Nitrobenzol 646.

Methoxyamido-1 : 3-dimethylbenzol 24. 524. Darst. v. neuen stickstoffhaltigen Basen aus Brenztraubens. u. alkylierten o-Diaminen 71*. o-Toluidinsulfonsäure 89. m-Amidodialkyl-o-toluidine 89. Alkylierte Orthodiamine 210. Nitro- und amidobenzylierte Basen 257. p-Xylidin 389. Chlorderivv. d. Propylamine, der Benzylamine, d. Anilins u. d. p-Toluidins 604. p-Amidoalkyl-o-toluidin 605. Oxydationsprodd. d. Orthodiamine 605. Einw. v. o-Amidoditolylamin auf d. Verbb. d. Alloxanreihe 732. o-Nitrobenzylverbb. 829. Oxydationsprodd. alkylierter o-Diamine 829. Einw. v. Phosphoroxychlorid auf einige aromatische Amine 829. Thionylamine 977. Thionylamine der aliphatischen Reihe 979. Einwrkg. des Thionylchlorids auf Benzylamin 980. Affinitätsgröfsen d. Basen 1010. Thionylamine d. aromatischen Reihe 1011.

Darst. v. p-Phenylendiaminmonosulfosäure 71*. Acidoxylderivv. d. Äthylendiphenyl- u. -ditolyldiamins 89. Neue Derivv. d. α- u. β-Naphtylamins 90. Derivv. des Propylen- u. Pseudobutylendiamins 91. Dibenzoyldiamidoäthylen 305. Derivv. d. Phenylendiamine 1015.

Saure Salze u. Konst. der Farbstoffe der Rosanilingruppe 564.

o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoës. 305.

Anilidosalicyls. 24. Darst. v. Phenylglykokoll 71*. Griess-Sandmeyer'sche Rk. 258. Bildung von Amidosäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren 565. Isoimide d. Camphers. 566. Berichtigung 606. Oxydation d. Azimido-

toluols 646. Isomerie d. Amidobenzoësäuren 696. 738. 937. Imidazole 733. Imidgruppe d. Benzimidazole 734. Die α-ständige Methylgruppe der Benzimidazole 775. Aufspaltung d. Imidazolrings 777. Konst. fünfgliederiger Ringsysteme 778. Addition v. Chloral an Chinolinbasen u. Benzimidazole 778. Methyl-o-amidobenzoës. 829.

Acetylnitrocarbazol 347. Stickstoffreiche Verbb. 606. Synthese v. Oxazolen aus Benzoin u. Nitrilen 646. Tetrazolderivv. aus Diazotetrazotsäure 646. Dihydrochinazoline 882.

Salze u. Derivv. des Phenylhydrazins 25. Bromierung des Phenylhydrazins 25. Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril 92. Kondensationsprodd. v. Acetessig- und Oxalessigätherhydrazid 305. Phenylhydrazinverbb. mit Metallsalzen d. Magnesiumgruppe 347. Einw. von Phenylhydrazin auf Mono- u. Dicarbonss. bei hoher Temperatur 389. Stereoisomerie bei asymmetrischen Hydrazonen 423. Stereoisomere Phenyl- u. Diphenylhydrazone 424. Oxydation d. Säurehydrazide durch Fehling'sche Lsg. 524. Thionyldiäthylhydrazone 606. Hydrazin 697. Isomerie asymmetrischer Hydrazone 697. Einw. d. Ammoniaks u. des Hydrazins auf Opian- und Phtalaldehydsäure 737. β-Succinylphenylhydrazid 830. Einw. v. Hydrazinhydrat auf organ. Halogenverbindungen 884. Einw. v. Phenylhydrazin auf Äthylenchlorhydrin 937. Unsymmetrische Derivate von Phenylhydrazin 937.

Benzolsulfamide 26. Gemischte Anhydride d. unterchlorigen Säure 306. 698. Einw. v. Thionylchlorid auf Säureamide 1067.

Anilid d. Galluss. 26. 779. Einwrkg. von Sulfurylchlorid auf Acet-o- u. -p-toluidid 92. Anilide, Methylanilide und Äthylanilide d. Benzol- u. p-Toluolsulfonsäure 830. Gallanilid 830. Darst. v. β-Amidocrotonsäureanilid u. β-Methylamidocrotonsäureanilid 999*.

Substanzen mit Doppelbindung zwischen Stickstoff u. Kohlenstoff 937.

Darst. einer neuen Base durch Kondensation v. Tolidin mit Formaldehyd 999*.

Chem. Verh. einiger dimolekularen Nitrile 567. Kondensation v. Estern u. Nitrilen mittels Natriumäthylats 884.

Einw. v. Salpeters. und salpetriger Säure auf organ. Substanzen 27.

Konst. d. Nitrosoazokörper 211. Einw. v. Harnstoff auf Nitrosamine 606.

Zersetzungsgeschwindigkeit d. Diazoverbb. 28. Einw. v. Diazobenzol auf Malons. 92. Gemischte Azoverbb. 93. Einw. v. Diazobenzol auf Acetessigäther 94. Einw. auf Hydrazone 95. Aromatische Diazoverbb. 95. Azo- u. Hydrazobenzylalkohole 211. Bildg. von Azogruppen 258. Einw. v. Diazobenzol auf β-Ketonss. 307. Formazylmethylketon 307. Diazobenzol 308. Überführung v. Aminen in Diazoimide 389. Einw. von Diazoverbb. auf Hydrazine 390. Bildg. u. Nitrierung v. Phenyldiazoimid 390. 524. Diazoamidoverbb. 424. Benzoate u. m-Nitrobenzoate v. Diazoamidobenzol u. v. p-Diazoamidotoluol 568. Einw. v. Na_2S auf o-Diazophenolchlorid 568. Verh. d. Diabenzols gegen Ferridcyankalium 738. Verh. d. Diazobenzols gegen Kaliumpermanganat 739. Zers. v. Diazoverbb. 780. Reduktionsprodd. v. Azoverbb. 831. 885. p-Äthoxy-o--toluolsulfons. 832. Darst. v. Trioxyazobenzol-m- und p-carbonsäure 1000*. Gemischte Azoverbb. 1015.

Ammoniumverbb. v. Azinen 524. Naphtazine 525. Orthodiamine 525. Piazinabkömmlinge 526. Derivv. d. Phtalazins u. Isoindols 832. Die aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin entstehenden Azine u. Eurodole 886. Indoxazengruppe 95. Umwandlung d. Oxime d. Tanacetons in Cymidin 96. Oxime einiger symm. Benzophenone 96. Indoxazengruppe 96. Einw. von Phenylisocyanat auf Stickstoff-Benzylbenzaldoxim 211. Theorie d. Oxime 569. Substanzen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten 607. 739. Oxydationsprodukte einiger, die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthaltender Substanzen 780. 887. Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime 782. Einwirkung von Br auf das Dihydro benzaldoxim 833. Benziloxime 937. Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime 938. Umlagerung d. Benzyloxime 938. Bas. Nebenprod. bei d. Benzylierung d. Acetoxims 940. Darst. v. Verbb. aus Chloral und Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen 1000*.

Cyanderivate.

Phenylanilcyanamid u. β-Diphenylsemithiocarbazid 212. Phtalcyanessigäther 941.

Kohlensäurederivate.

Einw. v. Senfölen auf aromatische Kohlenwasserstoffe 96. Einw. v. Senfölen auf Phenoläther 96. Disubstituierte Semithiocarbazide 97. Benzolazocyanessigäther 212.

Konst. d. Thioharnstoffs u. d. Phenylthiobiurets 527. Asymmetrischer Dibenzylthioharnstoff 647. Acetalylphenylharnstoff 648. Amidotolylurethan 782. Benzylphenylbenzylthioharnstoff 833. Darst. v. Di-p-phenetylguanidin 1000*. Phenyldithiobiuret 1015.

Styrolgruppe.

Das optische Drehungsvermögen d. Zimmtsäuredibromids 528. α-Phenylzimmtsäure 833. Konst. d. Truxillss. 887. Optisch aktives Zimmtsäuredichlorid 887. Optisch aktive Zimmtsäuredibromide 887. Kondensation d. Hippurs. mit Phtalsäureanhydrid u. mit Benzaldehyd 1017. Benzoylamidophenylpropions. 1018. Benzoylamidozimmts. 1018.

Einw. d. salpetrigen Säure auf Isosafrol 528. Einw. d. salpetrigen Säure auf Isapiol 531.

Diphenylgruppe.

Darst. v. Benzidinsulfat 532.

Di-o-diamido-di-phenyl 97. Carbazol 570. Raumisomere Benzamarone 698. Benzylidendesoxybenzoïn 698. Bildungsweise d. Stilbens 699. Darst. v. Benzidin 782. Eine Mg-Verb. d. Diphenyls 942.

Best. d chem. Ortes in Dioxythiobenzolen 699.

Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans 390.

Kondensation des o-Chlorbenzotrichlorids durch Metalle 834.

Diphenylessigs. 1020.

Zwei Modifikationen d. Benzophenons 981.

Kondensation v. Desoxybenzoïn mit Aldehyden u. Ketonen 1018.

Reduktion d. Benzylhydrazons 571.

Indiggruppe.

Verh. d. Indigos beim Erhitzen mit Alkalien 532.

Thionylindol und α-Naphtylindol 28. Verh. d. Indols u. seiner Derivv. zum Raoult'schen Gesetz 28. Synthese von Hydrindon 392. Überführung v. Pentenderivv. in Indenderivv. 473. Indulingruppe 475. Synthese ringförmiger Verbb. 532. Iso-p-tolylrosindulin 834.

Terpene und Campher.

KW-stoff vom Dipentendihydrochlorid 533. 699. Einw. v. Essig- u. Ameisens. auf Terpentinöl 571. Amerikanisches Terpentinöl 835.

Einw. v. Schwefels. auf Citren 213. Wertigkeit d. rechten Terpens aus d. russischen Terpentinöl 533. Terpene u. Abkömmlinge 608. Aldehyde der Terpene 648. Ortsbest. in d. Terpenreihe 942. Darst. v. Terpenalkoholen aus Terpenen 1000* Verh. des krystallisierten Terpineols $C_{10}H_{17}OH$ 1020. Derivv. d. Carvols 1020. Licaren 1068. Chlorhydrat des Terpilens 29.

Campherarten, welche die Ketongruppe $CO.CH_3$ enthalten 97. Einw. v. $ZnCl_2$ oder Schwefels. auf Campher 258. 534. Darst. v. Camphopyrazolon 336*. Champakol 348. 699. Camphergruppe 425. 649. 651. 1022. Umwandlung v. Campher in Camphers. 425. 699. Camphoron 480. Konst. d. Camphers 480. Sulfonderivv. d. Camphers 534. Umwandlung des Nitrosocamphers in Campersäureimid 535. Einw. der alkal. Alkoholate auf Campersäureanhydrid 535. 651. Verh. d. Oxymethylenverbb. 888. Campherphoran 888. Isonitrosocampher 981.

Methyläther d. Camphers. 98. Einw. von Phenylhydrazin auf Derivv. d. Campersäure 308. Funktion d. Camphers. 480. Konst. der Camphers. 739. Elektrolyse v. äthylcamphersaurem Natrium 783. Ester d. Camphers. 783. Derivv. der Campholens. 943. Sulfocamphyls. 943.

Bromalbornylate 1022.

Mentholderivv. 982.

Naphtalingruppe.

Benzol- u. Toluolazonaphtalin 536.

Rkk. d. Oktonaphtylens u. d. Oktonaphtylalkohols 392.

Gleichkernige Triderivv. d. Naphtalins 98.

Abkömmlinge d. Naphtalins 348. Darst. von Naphtalinderivv. aus Dehydracets. 393. 699.

Polymethylenbasen aus Benzidin u. Tolidin 783.

Tetramethoxyldiphtalyl 1068.

Darst. einer Mischung v. β-Naphtylamin u. β-Naphtolsulfos. 72*. Acetylverbb. d. 2,1-Amidonaphtols 98. Sulfoss. des α-Naphtols 155. Quecksilberphenole 156. Kondensation zwischen Formaldehyd u. Naphtolen 308. Einw. von salpetriger Säure auf 1-α-Amido-2-β-naphtol 393.

Einw. v. Chlorkalk und v. unterchloriger Säure auf Chinone 308.

Umwandlung v. p- in o-Chinonderivv. 572.

Naphtols. 572. β-Oxynaphtoës. vom F. 216° 835. Darst. einer Dioxynaphtoëmonosulfos., bezw. deren Salzen 1028*.

Derivv. d β-Naphtolcarbons. 259. Dibrom-β-lapachon 573. 699.

Derivv. d. p-Amidonaphtoläthers 213. Substitutionsprodd. d. Naphtyläthers 536.

Darst. d. Naphtidins 29. Darst. v. Dinitro-α-naphtylamin 536. 1,8- oder peri-Nitronaphtylamin 608. Darst. einer Monosulfosäure d. $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetonaphtalids 1028*.

Phenanthren, Anthracen etc.

Einw. von Salpeters. auf Anthracen 99. Darst. u. Konst. v. Paraanthracen 349,

Anw. d. Friedel-Crafts'schen Rk. zur Synthese in der Anthracenreihe 350. Formamide d. Alizarins 699.
Ein neues Akridin u. eine Akridylpropions. 573. Carbazokridin 651.

Pyridingruppe.

Pipecolincarbons. 99. Neues Collidin 99. Triphenylpiperazin 213. 783. Einw. von Alkalien auf Jodalkylate d. Pyridins u. ähnlicher Basen 393. Bildg. v. Benzyldihydroxypyridin aus Benzylglutakons. 393. 537. Benzo-(3)-Phenylpyridazolon 651. Hydropyridinverbb. 699. Darst. v. Piperazin 1028*.

Chinolingruppe.

Konst. d. sog. Chinolinammoniumbasen 29. Zers. d. Chinolins. durch nascierenden Wasserstoff 31. Analgen oder o-Äthoxy-ana-Mono-benzoylamidochinolin 32. Darst. von o-Methoxy-ana-acetylamidochinolin 72*. Darst. v. o-Äthoxy-ana-acetylamidochinolin 72*. Ammoniumverbb. 99. Hydrazine d. Chinolins 100. Kupferacetatammoniak u. Kupferacetatpyridin 100. Darst. v. o-Äthoxy-ana-benzoylamidochinolin 144* Synthese v. Isochinolinderivv. 259. Trimethyltetrahydrochinolin 309. Nachw. d. Tetrahydroisochinolins 310. Jodquecksilbersalze organ. Basen 350. Verbb. d. Chinolins mit den Haloidsalzen des Ag 426. Isocarbostyril 652. Chinoliniumbasen 652. Nitroderivv. d. Isochinolins 700. Synthese in d. Isocumarin- u. Isochinolinreihe 701. Abkömmlinge d. Dichlorchinazolins 701. Neue Isochinolinsynthese 1023. Derivv. d. Isochinolins 1069.

Weniger bekannte Körper.

Verzuckerung v. Stärke durch Blutserum 350.
Saponin 32. 156. Convolvulaceenglykoside 33. 310. Saponinartige Stoffe im Pflanzenreich 100. Saponinsubstanz in d. Kornradesamen 101. Saponinpflanzen 215. 654. Cerberin 426. 574. Glykosid d. Ipomoea pandurata M. 427. Konst. d. Fisetols 653. Quercetin u. seine Derivv. 653. 654. Methylbrasilin 654. Formel d. Quercitrins 654.
Chebulins. 34. Derivv. d. Photosantons. 1023.
Chemie d. Alkaloide 34. Cytisin u. Ulexin 35. Einw. d. Piperidins auf Haloidsalze des Hg 35. Alkaloide von Corydalis nobilis 35. Geoffroyarinden 36. Alkaloidgehalt d. Rinde v. Strychnos nux vonica 37. Sitz der Alkaloide in den Strychnossamen 37. Alkaloide d. Samen von Lupinus albus 101. 702. Formel des Nikotins 157. Alkaloid d. Thees 214. Abscheidung des Nikotins aus seinen Salzen u. Einw. v. A. auf letztere 215. 787. Darst. v. Chinin u. Homologen dess. aus Cupreïn 285* Sparteïn 312. Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin u. Belladonnin 350. 702. Pseudohyoscyamin 351. Hyoscyamin 351. 702. Berberin. carbonic. cryst. 352. 702. Alkaloide aus Corydalis cava. 352. 702. Trimethylxanthin 353. Veatrinum crystallisatum 353. 702. Hydrastinum bitartaricum crystallisatum 353. 702. Identität v. Caffeïn u. Theïn und Rkk. von Caffeïn mit Goldchlorid 395. 537. Darst. v. Piperazin 408*. Pseudopelletierin 537. Gemischte wss. Lagg. v. Chinin- u. Cinchonidinsulfat 538. Isoconiin 538. 890. Salze d. Caffeïns 608. Konst d. Anhydroecgonins 609. Konst. d. Alkaloids 609. Oxydation des Strychnins 610. Akonitalkaloide 654. 655. Atropin 656. Piperazin 656. Codeïn 656. Derivv. d. Cantharidins 702. Einw. von Diaminen auf Cantharidin 702. Xanthalin 783. Gnoscopin 784. Hydroxanthalin 784. Neue Base aus Corydalis cava. 784. Papaveraceenalkaloide 785. Alkaloide d. Sanguinariawurzel 785. 983. Konst. d. Nikotins 835. Oxydationsprodukte d. Apocinchens 888. Nikotin 889. Hygrinoxim 889. Homoconiin 944. Muscarin 982. Carpain 983. 1023. Chelerythrin 984. Protopin 984.
Konst. d. Peptone 38. Chemie d. Proteosomen 215. Albumosen u. Peptone 312. Proteïnsubstanzen der Flachssamen 353. Krystallisierte vegetabilische Proteïnsubstanzen 354. Eiweifskörper d. Mais 656. Nucleïns. 787. Proteïde 944. Nucleïngehalt in d. Frauen- u. Kuhmilch 985.
Harze v. Ficus rubiginosa u. Ficus macrophylla 101. Guttapercha 355. Bergapten 539.
Äthylalkohol im deutschen und türkischen Rosenöl 395. Das ätherische Öl v. Eucalyptus Globulus 657. Entfärbungsverss. an Bernsteinöl 944. Einige neue Ester ätherischer Öle 985. Unters. d. bulgarischen Rosenöls 985. Derivv. d. Licareol 1024. Das ätherische Öl d. Samen von Cicuta virosa 1025.
Brasilinmethyläther 315.
Santonin 39. 101. 259. 1025. Fumaroide u. maleïnoide Struktur einiger Santonin-derivv. 40. 788. Oxydationsprodd. der Santoninss. 42. Cephalanthin 428. Hyänanchin 428. Santoninoxim u. Santoninoxinss. 657. Einw. v. Chlorwasserstoff auf d. Santonone 788. Leukotin u. Cotogenin 890. Derivv. d. Santonins 890.
Einw. d. Phenylhydrazins auf Cantharidin 540. Unters. eines Körpers aus Santalum Praesii 986.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Einw. einiger Enzyme auf Milchzucker 101. Chem. Bedingungen d. Diastasewrkg. 356. 945. Spaltungsferment für Trehalose in Glykose 1033.
Gärung in d. Hefezelle 42. Stärkefermente 43. Zellkern u. Sporen d. Hefe 43. Gärungen durch geformte und ungeformte Fermente 43. Einw. d. Lichtes auf elliptische Hefe 102. Hydrolytische Wrkg. der Hefe 102. Hefegärung 102. Reine Hefe 216. Verhältnis, in welchem sich Alkohol und Hefe während der Gärung bilden 218. Gärung von Trauben- und Äpfelmost 218. Zus. v. Äpfel- u. Birnsorten 219. Abnahme d. Farbstoffgehaltes beim Lagern d. Weine 219. Gesamts. u. Glycerin während d. Gärung u. Lagerung d. Weine 219. Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen in Traubenmosten 219. Chem. Merkmal d. Fäulnis 220. Hydrolytische Fermente 357. Die neuen Verss., das Genus Saccharomyces zu streichen 481. Entwickelung von N während d. Fäulnis 481. Zersetzung d. Zuckers während d. Gärung 482. Einw. d. Hefe auf Rohrzucker 540. Studium d. Diastase 657. Ptomaine 836. Bildg. v. Aldehyd bei d. Alkoholgärung 837. Glykase 837. Weinhefen 838. Lösliche und geformte Fermente 945. Gärungsorganismen [1101].
Bakteriologische Technik 43. Prüfung d. Pasteur-Chamberland-Filter 44. Entwickelung von Bakterien bei niederen Temperaturen 44. Wirksamkeit d. Desinfektionsmittel bei erhöhter Temperatur 45. Desinfizierende Wrkg. d. Dermatols 45. Bakteriologie des W. 45. Zers. d. Mannits u. d. Dextrose durch d. Bacillus aethaceticus 46. Ein Bacillus, welcher Ameisens. u. Formaldehyd assimilieren kann 47. Albumosen u. Toxalbumine d. Milzbrandes 47. Bacillus membranaceus amethystinus mobilis 47. Chem. Eigenschaft d. Cholerabakterien 47. Keimgehalt d. Milch gesunder Wöchnerinnen 47. Unters. der Faeces auf Cholerabacillen 48. Reaktion für die Cholerabakterien 48. Cholerastudien 48. Verh. der Cholerabakterien auf Kaviar 49. Diastatische u. Inversionsfermente 103. Lichtgebende Bakterien 104. Froschlaichpilz 104. Aus d. bakteriologischen Praxis 104. Typhusbacillus u. Bacillus coli communis 105. Einw. höherer Wärmegrade auf Tuberkelbacillen-Reinkulturen 105. Cholerarotreaktion 106. Solveol 106. Gärung erregende Spaltpilze im Trinkw. 218. Pathologie d. Milzbrandes. 220. Gärung d. Stärkekleisters u. Rohrzuckers 220. Gasbildender Bacillus im Harn bei Cystitis 220. Entgiftungskraft d Erdbodens 220. 948. Abscheidung d. Mikroben durch die Zentrifuge 358. Verbreitung der Schwefelwasserstoffbildg. unter d. Bakterien 359. Bakterientötende Wrkg. d. Blutserums 359. Unterscheid. Typhusbacillus vom Bacterium coli commune 359. Typhusbacillus 360. Das tuberkulöse Sputum 360. Unterss. über d. Verh. d. Tetanusgiftes im Körper 360. Sozojodolpräparate 360. Schwefelwasserstoffbildg. bei Bakterien 482. Mikromyces-Hofmani 482. Schwefel im Stoffwechsel d. Bakterien 483. Entwickelung v. Schwefelwasserstoff u. Methylmercaptan durch ein Harnbakterium 484. Wachstum u. Virulenz d. Bakterien 484. Fäulnisbakterien im Blute des menschlichen Leichnams 484. Wachstum d. Kommabacillen 540. Antiseptische Wrkg. des Chloralcyanhydrins 541. Variabilität d. Cholerabacillen 541. Mischungen von Antisepticis 541. Biologie d. Cholerabacillus 542. Neue Vibrionenart 542. Zwei neue Spirillen im W. 542. Zus. d. Bakterien 543. Tuberkelbacillen 658. Diphtheriebacillus 658. Kasegärung u. Käsepilze 658. Strepokokken 658. Typhusbacillus 659. Pathogene Wrkg. d. Milchsäurebacillus 740. Verschluſs- und Lüftungseinrichtung für reine Kultur 740. Bacterium coli commune 741. Nachw. d. Cholerabakterien im W. 741. Darst. u. Zus. d. Malleïns 742. Vaccine zur Prüfung d. Wirksamkeit v. Desinfektionsmitteln 742. Unters. über d. Durchgang v. Caseïnlsgg. durch Porzellan 838. Kupfersalze als Desinfektionsmittel 838. Bakteriologische Studie über Cholera 839. Cholerabacillen 840. Gärung des Tabaks 840. Saprol 890. Chemie und Bakteriologie d. Gärungsindustrien 891. Tetanusheilserum 891. Wrkg. d. Europhens 946. Anticholera-Vaccination 946. Unterss. über die Bakterien der Zahncaries 946. Bakteriengehalt von sterilisierter und aufbewahrter Nahrung 946. Verdauungsenzyme 947. Bakteriologie in ihrer Beziehung zur Milchwirtschaft 1033. Cholerabacillen 1034. Wrkg. d. Oxychinaseptols 1034.

VI. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Dimorphismus d. Wurzelknöllchen d. Erbse 107. Benutzung des Ruthenrots in d. Pflanzenanatomie 788.

Eine in d. Natur vorkommende stickstoffhaltige Säure 1035.

Riechstoff d. Orchideen 743. Cyanwasserstoffgehalt d. Blattknospen von Prunus Padus 260.

Lokalisation der Alkaloide in d. Pflanzenzelle 49. Blaugefärbte Zellen in d. Kleberschicht v. Roggenkörnern 50. Präexistenz v. Kleber im Getreide 610. Ein vegetabilisches Nucleïn 1070.

Farbstoff d. Pollens 50. Ampelochromss 429. Blaues Getreide 611.

Mikrochem. Lokalisation d. Phosphors 50. 260. Mineralstoffgehalt der Buchel und deren Becherhülle 631. Lokalisation d. Oxals. in d. Pflanze 743.

Tabakpflanze 51. Zus. d. Baumwollpflanze 744. Prodd. der Cassava 1035.

Pflanzenphysiologie.

Lokalisation d. Fettöle beim Keimen der Samen 485.

Fixation v. freiem N durch die Pflanzen 52. Austausch v. CO_2 u. O zwischen d. Pflanzen u. d. Atmosphäre 54. 157. Eiweifszerfall in d. Pflanze bei Abwesenheit d. freien Sauerstoffs 107. Normale Atmung d. Pflanzen 108. Ernährung d. Kiefer durch ihre Mykorhizapilze 260. Respiration d. Kartoffeln 361. Kartoffelkrankheit 361. Stickstoffquellen der Leguminosen 429. Atmungsintensität von Schattenpflanzen 485. Periode d. Auftretens d. Trehalose in d. Pilzen 611.

Mikroorganismen bei d. Ernährung insektenfressender Pflanzen 612. Transpiration gebrühter Sprosse 612. Proteosomenbildg. in den Blättern d. Crassulaceen 612. Einfl. d. Elektrizität auf Lattichpflanzen 632°. Einfl. d. Lichtes auf d. Pflanzenatmung 840. Aufnahme d. Phosphorsäure durch die Wurzelschwämmchen d. Pflanzen 841. Stoffwechsel keimender Kartoffelknollen 841. Einfl. des Gasdruckes auf d. Entwicklung d. Gewächse 1035.

Auflösung der Stärke in der Pflanze 53. Bildg. der Riechstoffe in d. Blüten 54. Chem. Eigenschaften d. retikulierten Gewebes 108. Erzeugung v. Eiweifs in d. Pflanze 485. Durch welche Organe nehmen d. Leguminosen d. freien Stickstoff auf? 613.

Chemie u. Physiologie d. Laubblätter 1070.

Rolle d. Schwefels in d. Pflanzen 486.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Blutunterss. in den Tropen 55. Peptosaccharifikationsvermögen d. Blutes u. d. Organe 613.

Vorkommen von Glykogen im Blute 54. Hermerythrin 55. Bakterientötende Eigenschaft d. Blutserums 55. γ-Achroglobin 55. Alexine im Organismus 260. Hämochromogenkrystalle 486. Oxyhämatin, Hämatin u. Hämochromogen 613. Darst. eines hellfarbigen, albumin- u. globulinhaltigen Produktes aus Blut 631*. Chemismus des zuckerbildenden Blutfermentes 789.

Säuren d. Rindergalle 614. 789.

Zucker in d. Muskeln 790.

Beziehung des Keratohyalins zum Hyalin 56. Einfl. einiger Chinaalkaloide auf d. Leistungsfähigkeit d. Kaltblütermuskeln 108. Einfl. d. Chinins auf d. Leistungsfähigkeit von Warmblütermuskeln 109. Zus. d. embryonalen Muskeln 744.

Farben einiger Insekten 158.

Lösungsbedingungen der Harns. im Harn 110. Harnfarbstoffe 487.

Bestandteile d. Nervenmarks 56.

Zus. d. menschlichen Schweifses 429.

Tierphysiologie.

Veränderungen, welche der Abschluſs des Lichtes in d. Zus. d. tierischen Organismus hervorruft 58. Eiweifsbedarf der Tropenbewohner 362. Schädlichkeit eiweifsarmer Nahrung 790. Bedeutung d. Eiweifses für d. Ernährung d. Menschen 790. Nährwert d. Asparagins 892. Ernährung d. Hersens u. ihre Beziehung zu seiner Arbeitsleistung 1036. Folgen einer ausreichenden, aber eiweifsarmen Nahrung 1072.

Wrkg. von Morphin und Atropin auf die Atmung 110. Kohlens.- u. Wasserausscheidung d. Haut 1073.

Änderung d. Blutalkaleszens durch Muskelarbeit 60. Ausscheidung des CO 60. Wrkg. mäfsiger Säurezufuhr auf Kohlensäuremenge, Kohlensäurespannung und Alkaleszenz d. Blutes 110. Spektroskopisches Verh. d. Blutes nach Aufnahme v. schädlichen Gasen 111. Einfluſs von

Säure u. Alkali auf defibriniertes Blut 260. Einw. v. Kohlenoxyd auf reduziertes Hämatin u. Hämochromogen 744.
Ausscheidung v. Harns. 60. Die durch d. Blut bewirkten Oxydationsvorgänge 61. Vork. d. Carbamins. im Menschen- und Hundeharn 261. Die Eck'sche Fistel d. unteren Hohlvene und der Pfortader 430.
Reduktionserscheinungen nach dem Tode 262. Oxydation durch Spermin 791.
Magengärung 61. Darmfäulnis 61. Salzsäurebindung bei künstlicher Verdauung 113. Einfl. d. Chloroforms auf d. Pepsinverdauung 158. Stoffwechsel im tierischen Organismus 262. Resorption d. Fettss. 263. Eisenresorption 263. Bedeutung des Asparagins als Nahrungsstoff 362. 363. Stoffwechsel bei Diabetes mellitus 363. Verh. d. Galaktose beim Diabetiker 364. Verh. d. Eiweifskörper gg. konz. Jodwasserstoffs. 430. Verhalten einiger schwefelhaltigen Verbb. im Stoffwechsel 430. Chem. Prozesse in d. Eingeweiden d. Menschen 431. Motorische Funktionen d. Hundemagens 432. Verdauung und Resorption d. Kohlehydrate 433. Stickstoffausscheidung beim Menschen 433. Ernährung mit Albumosepepton 433. Schwefelwasserstoff im Magen 433. Stickstoffumsatz 488. Verbrauch v. Muskelglykogen während der Thätigkeit der Muskeln 615. Salze als Würze 615. Verdaulichkeit der Milch u. des Brotes 615. Einfl. d. Kohlens. auf die diastatischen und peptonbildenden Fermente 745. Verh. d. Pentosen im Tierkörper 746. Best. d. Peptosaccharifikationsvermögens d. Organe 746. Verdaulichkeit d. Pentosen 747. Einfl. d. Muskelarbeit auf d. Ausscheidung d. Phosphors. 791. Einfl. d. Muskelarbeit auf d. Schwefelausscheidung 792. Physiologie d. Magens 792. Stoffwechsel des Hundes 793. Funktion der Nieren 841. Stoffwechsel 892. Ausscheidung d. Schwefels. durch den Harn 893. Glykogene u. amyloide Entartung 893. Ursachen d. Milchsäureausscheidung nach d. Leberexstirpation 894. Verh. d. Pentaglykosen im menschlichen Organismus 1073.
Keratin 263. Einfl. des Pilocarpins und Phloridzins auf d. Bildg. d. Zuckers in d. Milch 616. Bildg. d. Harns. 1073.
Einw. v. Phosphor u. v. arseniger Säure auf d. tierischen Organismus 62. Milchsäure im Blut u. Harn 63. Opiumrauch 158. 159. Tabaksrauch 159. Physiologisches Verh. des Sulfonals 264. Giftfestigkeit d. Igels gg. Cyankalium 264. Wrkg konstitutionell verwandter chem. Verbb. auf d. tierischen Organismus 264. Physiologisches Verh. d. Sulfonals 264. Chloralose 434. Bedeutung d. Fettes in d. Nahrung 616. Schwefel- und Stickstoffausscheidung im Hundeharn 841. Phosphor u. Lecithine 842. Bulbocapninum hydrochloricum 894. Wrkg. des Aloins auf d. Nieren 895. Physiologische Wrkg. einiger cyanhaltiger organ. Moleküle 1036. Einfl. d. Antiseptika auf d. Milch 1036. Dulcin 1074.

VII. Medizinische Chemie.

Alimentäre Oxalurie 60. Ptomaine aus Harnen bei Rose u. Kindbettfieber 159. Einfl. d. Salzbrunner Oberbrunnens auf die Zus. d. Harns 160. Tetanusgift 160. Diuretische u. uropoetische Wirkg. der Alkaloide d. Leberthrans 160. Ptomaine 160. Wrkg. d. Cocains auf d. Blut 161. Verh. d. Strychnins im Organismus 161. Geht Tartarus stibiatus in d. Milch über? 162. Ausscheidung d. Chloride bei Carcinomatösen 162. Hydrämie 162. Blutunterss. 163. Ätiologie d. infektiösen fieberhaften Ikterus 163. Stickstoffumsatz bei Lebercirrhose 264. Giftwirkg. d. Furfurols 265. Sulfonalwirkg. 265. Ausscheidung d. Morphiums durch den Speichel 488. Pikrinsäurevergiftung 488. Vergiftung durch Atropin 489. Nebenwrkg. d. Antipyrins 489. Physiologische Wirkg. des Cubaïns 489. Trional und Tetronal 489. Phosphorvergiftung 489. Ätherschwefelsäureausscheidung bei Cholerakranken 490. Chemie der Exsudate u. Transsudate 490. Beziehungen des Blutserums zur Immunität 747. Cicuta virosa 747. Alkaloide des Leberthrans 748. Verh. d. Serums gg. Mikroorganismen 748. Wrkg. d. Tuberkelbacillus u. d. Tuberkulins 748. Trional als Schlafmittel 909. Typhusätiologie 910. Vorkommen v. Diaminen bei Cholera 910. Eiweifs im Harn bei Albuminurie 910. Vergiftung durch Benzosol 910. Ätiologie d. Influenza 911. Therapie der Cholera asiatica 911. Morbus Addisonii 912.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Reinigung der Abwässer durch Ferrisulfat 164. Kost d. Haushaltungsschule u. d. Menage d. Krupp'schen Gufsstahlfabrik 165. Wärmeverlust d. bekleideten Fufses 165. Best. der Mauerfeuchtigkeit 165. Filtrationsfähigkeit d. patentierten Wasserfilters „Puritas“ 166. Abwässerreinigung d. Cellulose-Fabriken u. d. Papierleimung 221. Entfernung d. Abfallstoffe in Kopenhagen 221. Flufsverunreinigungen 222. Antinonnin 395. Ventilation durch Kleidung 617. Luftfeuchtigkeit bei hohen Lufttemperaturen 617. Carbon-Natronofen 619. Reinigung d. W. 619. Artesische Brunnen zur Wasserbeschützung für Philadelphia 619. Grundwasser v. Kiel 702. Selbstreinigung od. Entgiftung im Boden 948. Tonnenabfuhrsystem in Greifswald 949. Klärung der Abwässer 949. Bleichromat 1036. Desinfektion 1074.

Sizilianische Käse 166. Verss. über Brot u. Biskuit 166. Majoransorten d. Handels 167. Analysen v. Käse u. Milchproben 167. Erdnufsgrütze 167. 895. Russisches Hungerbrot 168. Marktmilch in Giefsen 168. Veränderungen d. Brotes beim Schimmeln 223. Anormale Milch 396. Wrkg. d. Zentrifugierens u. Verteilung d. Bakterien in d. Milch 396. Vergiftung mittels Büchsenkonserven 397. Milchsterilisierung 397. 706. Analyse v. Krauskohl u. Kohlrübensalat 397. Ptomaïne im Käse 397. Bittere Milch 434. Prüfung d. „Alpha-Separators“ und der „Balance“ 435. Aufrahmen der Milch 435. Schwankungen im Fettgehalte der Milch 435. Konservierungsmittel 436. Analyse von Ingwer 486. Kefir 619. Milch immunisierter Tiere 620. Ziegenmilch 620. Salpetergehalt verschiedener Fleischwaren 621. Schafmilch u. Schafkäserei 621. Die chem. Unterschiede zwischen Kuh- u. Frauenmilch 703. Zus. v. Milch u. Milchprodd. 704. Kuhpocken 705. Reifung d. Emmenthaler Käses 706. Schweinefett 707. Zus. einiger Gewürze 707. Käse v. zentrifugierter Milch 895. Anormale Butter 895. Künstl. gefärbte Teigwaren 896. Verderben der Würste 896. Kindermilch 896. Glykogengehalt des südamerikanischen Fleischextraktes 897. Milch 897. Fleischkonservierung 950. Verbesserung d. Brotes 952. Aufschliefsen, bezw. Löslichmachen v. Kakao 1028*. Eierkonservierung 1038. Angebliche Konservierung der Milch in Norwegen mittels Bors. 1038. Unters. der Nahrungsmittel 1038.

Verfälschungen d. Paprikawaren 169. Fälschungen in Österreich-Ungarn 266. 622. 898. Fälschungen in Deutschland 266. 398. 622. 1039. Fälschungen in England 266. 622. Fälschungen in Belgien 267. 622. Künstliche Färbung d. Liköre 268. Fälschungen d. Milch in Guadeloupe 268. Fälschungen in Spanien 268. 622. 898. Fälschungen in Frankreich 268. 398. 623. 898. Falschungen in den Vereinigten Staaten 268. 622. 898. 1039. Safranbestäubung 398. Fälschungen in Serbien 398. Fälschungen in Holland 623. 1039. Fälschungen in Norwegen 623. Fälschung von Mehl 898. Kaffeeglasur 952. Fälschung des Himbeersirups 1074.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Butylhypnal 170. Asaprol 170. Natrium chloroborosum 170. Tolypyrin u. Tolysal 170. Löslichkeit einiger Arzneimittel in Benzol 171. Teerölseifenlsgg. 171. Creolin 171. Asbolin 173. Salicylsulfonsaures Natron u. Orthoamidosalicyls. 174. Kresalole 174. Natterwurzel 174. Kakaobohnen 175. Die therapeutisch verwerteten Toxime u. das Cancroïn 175. Keimgehalt d. Mineralwässer 176. Zus. des Niederschlages aus dem Liquor Kalii arsenicosi 268. Die wirksamen Bestandteile des Gelsemium sempervirens 269. Die wirksamen Bestandteile im Rhizoma Felicis maris 269. Beurteilung d. offizinellen Chinintannates 270. Malzextrakt u. seine Bestandteile 399. Alangin 399. Pepsine fremden Ursprungs 400. Hypnal-Höchst 400. Beurteilung von Pepsinen 574. Adeps Lanae, reines neutrales Wollfett 574. Sozal u. Alumnol 575. Coryl 576. Creolinum purissimum 576. Ge-

schmeidiges Thilanin 576. Die im Jahre 1892 in den Arzneischatz neu eingeführten chem. Substanzen 659. Löslichkeit v. Jodoform 660. Guajakol 660. Eigentümliches Verh. des Chloroforms 660. Carbols. in W löslich zu machen 661. Reines Wollfett 661. Absorbierende Wrkg. d. Baumwolle auf verdünnte Sublimatlsgg. 708. Beziehungen zwischen chem. Konst. u. therapeutischer Wrkg. 708. Tolysal 709. 844. Phenacetin u. Sulfonal 709. Thiuret 749. Veränderung d. eisenhaltigen Mineralw. 749. Darst. v. Kresolum crudum solubile und Pix Pini solubilis 750. Formalin 750. Sumatrabenzoë 751. Bestandteile der Sumatrabenzoë 752. Seifen des Olivenöls 843. Darst. d. Alumnols 843. Tolypyrin 844. Wachs des Schellacks 844. Einwirkung der Baumwolle auf das aus verdünnten Lsgg. absorbierte Sublimat 844. Aktive Bestandteile d. Wurzel v. Bryonia 845. Antispasmin 845. Bismutum salicylicum 986. Pepsinfrage 987. Bismutum salicylicum basicum 987. Pepsin 987. Unters. v. Aqua laurocerasi 988. Tolypyrin u. Antipyrin 988. Kreosotal 1040. Krystallisiertes Guajakol 1040. Adeps lanae 1040. Verseifung von Wollfetten 1040. Fabrikation von Mineralwässern 1075. Eine kleine chem. Beobachtung 1075. Bismutum salicylicum basicum 1076. Chloroform 1076. Lysol u. Kreolin 1076. Piperazin u. Phenocoll 1077. Derivv. d. Tolylantipyrins 1077.

X. Agrikulturchemie.

Vergleichende Verss. über d. Wert stickstoffhaltiger organ. Düngemittel 72°. Rieselfelder v. Berlin 114. Gärung des Stallmistes 114. Streitfragen aus dem Gebiete d. Düngerlehre 115. Bildg. u. Verlust an Ammoniak bei der Fäulnis tierischer Entleerungen 116. Stickstoffverlust in den Düngern 270. 577. Gärungen des Düngers 271. Analyse des Kuhdüngers ausschliefslich der Jauche 274. Phosphatdünger 436. Einfl. d. dem Boden zu Düngungszwecken einverleibten Kalisalze auf d. Rübennematode 437. Bedeutung d. Kalk- u. Magnesiasalze in d. Landwirtschaft 577. Stickstoffhaltige Dünger 578. Das Wirksame im Torf u. d. Humuss. 846. Zers. organ. Substanzen in natürliche Phosphate 846. Wirtschaftliche Bedeutung der Gründüngung 1081.

Phosphors. im Boden 116. Verhältnis v. Thon zu Stickstoff im unbestandenen Ackerboden 117. Pflanzenschädliche Stoffe im Moorboden 117. Durchlässigkeit des Bodens 271. Austrocknung d. Sümpfe in Rufsland 272. Bildungsweise d. Alkalicarbonate in d. Natur 437. Zus. einiger Ackererden 438. Tschernozem 438. Drainwasser 438. Verh. des Eisenoxyds in d. Boden u. d. Gesteinen 578. Schwefelhaltige Verbb. in d. Ackererde 579. Eigentümlicher Geruch der Ackererde 579. Flüchtige stickstoffhaltige Verbb. in d. Ackererde 579. Stickstoffhalt. Bestandteile in d. Ackererde 579. Ammoniakal. Gärung d. Erdbodens 847. Wrkg. d. Düngens u. Eggens d. Wiesen 847. Phosphor im Moorboden 847. Organ. Bestandteile d. Ackerbodens 848. Wrkg. d. Kalkens auf d. Durchlässigkeit v. Thonboden 848. Einfl. d. physikalischen Beschaffenheit auf d. Diffusion d. Kohlens. 848. Nitrifikation 1082.

Verss. mit Rübenkulturen auf d. Versuchsfelde zu Grignon 1890 72°. Bekämpfung der Kartoffelkrankheit mit Kupfervitriol 117. Phosphors.-Düngung für Zuckerrüben 117. Verteilung d. Düngers 118. Nachreifen d. Äpfel 272. Stärkegehalt verschiedener Kartoffelsorten 272. Düngungsverss. mit Reis 273. Bekämpfung der Kartoffelkrankheit 439. Kartoffelkrankheit 440. Rückstände d. Erdnufsölfabrikation 579. Düngungsverss. bei Gerste 632°. Düngungsverss. bei Tabak 632°. Ein Düngungsvers. mit Weizen 848. Wrkg. d. Kupferpräparate bei Bekämpfung d. Blattfallkrankheit d. Weinrebe 849. Stickstofffrage 988. Dreijährige Impfverss. mit Lupinen 989. Impfung d. gelben Lupine 989. Bindung d. Luftstickstoffs durch Kresse 990. Verss. mit stickstoffsammelnden Pflanzen 990. Neue Rübennematoden 1083.

Ausnutzung d. Futters durch Milchkühe 273. Gase im Verdauungsapparat bei d. Kolik d. Pferde 273. Milchfutterkuchen 440. Durrha als Futterpflanze 849. Fütterungsverss. mit Ochsen 72°. Fütterung von Schweinen mit Reisfuttermehl 72°. Einfl. d. Futters auf d. Verdauung 120. Beurteilung d. Rapskuchen 120.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Salz ist Wärmeersatz 224. Elektrische Figuren an d. Oberfläche krystallisierter Körper 952. Schneid- u. Schleifmaschine 1083.

Krystallographie.

Optische Anomalien d. Krystalle 64. Theorien d. Krystallstruktur 65. Isomorphismus 121. Hemiëdrische Gegenformen 808⁹. Gelber Diopsid v. Graubünden 953.

Spezielle Mineralogie.

Meerschaum von Bosnien 65. Milarit 66. Axinit d. Pyrenäen 66. Phosphors. im Beryll 67. Salzvorkommen in Südpersien 67. Krystallisierte Na-Titanate 67. Künstl. Darst. d. Granats u. Titanits 67. Künstl. Darst. mineralischer Sulfide 123. Mineralien d. Pyroxengruppe 123. Zwei neue Mineralsynthesen 123. Krystallisierte Schlacken von Raibl 124. Krystallform des Uranotils 125. Friedelit 125. Azurit 125. Vork. v. Magnetit in Mineralien u. Gesteinen 126. Kämmererit 126. Pyrenäischer Granat 224. Anw. des Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien 224. Neues Vorkommen von Andalusit 224. Schwefelkrystalle in einem zersetzten Eisenkies 224. Darst. des Leucits, Kaliumkryoliths u. Kaliumnephelins 225. Der schwarze Smaragd führende Kalk v. Muso 225. Verschiedene Formen der Aggregierung beim Quarz 225. Epidot 226. Ein dunkler Glimmer vom Mont Dore 226. Mineralien aus d. Umgegend v. Thiviers 226. Darst. v. Titanaten 226. Darst. v. Rutil 226. Cupro-Jodargyrit 227. Vork. v. Diamant im Meteoreisen von Cañon Diablo 227. Isopleomorphe Gruppe d. Mesotype 274. Mineral der Nosean-Hauyngruppe 274. Cordierit 275. Mineralien der Malines 275. Lherzolit 275. Serpentin v. Borzanasca 276. Natürliche Soda 400. Arsen- u. Antimongehalt oberharzer Erze 401. Die am Bauersberge vorkommenden Sulfate 401. Nickelvork. und Nickelproduktion 402. Eine krystallisierte Speise. Ein krystallisiertes Cupriarsenat 402. Cuproplumbit von Butte City 402. Glaukonit von Hanover County 403. Konst. d. magnetischen Oxyde 403. Elektrischer Galmei 403. Paranthit v. Clay County 403. Analyse von Marmor 403. Seesalz v. Rufsland 404. Graphitoi d 490. Platinnickelerz 491. Nickeleisenlegierung an d. Westküste der Südinsel Neu-Seeland 491. Phosphate von Florida 623. Primäre Platinschicht im Ural 623. Mineralien Primäre Platinschicht im Ural 623. Mineralien des Stafsfurter Steinsalz- und Kaliumsalzlagers 624. Darst. v. Kohlenstoff unter starkem Druck 624. Darst. v. Diamanten 625. Meteorit v. Cañon Diablo 625. Darst. v. Diamant 625. Vork. v. Graphit, Carbonado u. mikroskopischen Diamanten in d. blauen Erde vom Kap 626. Natürliches Glaubersalz bei Laramie 626. Meteoreisen v. Cañon Diablo 626. Aufbereitung von Graphit 633. Analyse d. Asche d. Diamanten 849. Kaliumastrakanit 849. Nickelhaltiger Magnetkies 850. Neue Eigenschaften d. Diamanten 850. Mineralien von York Haven 851. Amerikanisch lithographischer Schiefer 851. Konst. des Magneteisenerzes 851. Bamlit 852. Erdpech von Trinidad 852. Graphit 852. Gediegenes Eisen v. Owifak 853. Ursache d. schwarzen Farbe d. Steinkohlen u. Anthracite 853. Hercynit aus dem Veltlin 854. Graphit und Graphitit 899. Mineralvorkommnisse in den Salzlagern v. Westeregeln 899. Kupferoxybromid 899. Gemmen und Edelsteine der Ver. Staaten 900. Quarz als Isolator 901. Flufssand des Tessino 902. Sundtit 953. Melanostibian 953. Mineralien d. Granits v. Alzo 954. Silbererzvorkommen auf der Insel Milos 954. Ein reguläres wasserfreies Calciumnitrat 954. Zirkularpolarisation d. Lichtes in d. Krystallen d. wasserfreien Kaliumlithiumsulfats 954. Crokeït 990. Mineralogische Notizen 991. Rosenfarbener Kalk 991. Cölestin v. Brousseval 992. Topas v. Neusüdwales 992. Topas v. Japan 992. Phosgenit 992. Cölestin v. Ville-sur-Saulx 992. Bildg. v. Schwefelkies u. Magnetit 993. Arsenkies 993. Verwitterungsprodd. eines Diabases v. Friedensdorf 1041. Mineralien aus d. Fichtelgebirge 1042. Formel der Turmaline 1043. Phosphate in Gesteinen animalischen Ursprungs 1083. Datolith 1084. Eisenglanz u. Martit in Mexiko 1084 Zinnkies 1084. Bleivitriol 1084. Neu beschriebene Mineralien 1085. Neues Mineral in d. Kupferschichten v. Boleo 1086. Dioptas vom französischen Congo 1086.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Quecksilberlagerstätten an d. pacifischen Seite 68. Mineralbildg. in Schmelzmassen u. neovulkanischen Ergufsgesteinen 68. Gabbros u. mit diesen verbundene Ge-

steine in Delaware 68. Kalksteine aus Maine 70. Brookit als Kontaktmineral 70. Laven vom Mount Ingalls 126. Vulkanische Gesteine des South Mountain 127. Eläolith-Syenit 128. Zus. d. Eruptivgesteine 276. Doleritgebiet d. Breitfirst 276. Gesteine des Spiemonts und Rosenbergs 276. Veronesische Basalte 276. Tiefbohrung bei Ponticelli 277. Gesteine des westl. Orobicazuges 277. Eruptivgesteine v. Rossena 277. Quarzporphyre v. Grofs-Umstadt 278. Goldseifen im Flufssystem der Balyksa 404. Gesteine u. Böden d. Muschelkalkformation in der Gegend von Göttingen 492. Petrographie v. Sulphur Island, Peel Island, Hachijo, Mijakeshima 494. Leucitbasalte v. Neu-Südwales 494. Einschlüsse der Trachyte des Mt. Dore 494. Grünschiefergebiete v. Menominee und Marquette 495. Die vulkanischen Gesteine v. Martinique u. Saba 495. Dioritische Gesteine Tirols 496. Phonolithe d. Hegaus 497. Trachyte und Andesite des Siebengebirges 497. Systematik d. Eruptivgesteine 499. Bildg. v. Eisenerzlagerstätten 627. Glühverlust u. Erwärmungszahlen d. Trasse 854. Phosphate von Nebraska 855. Norddeutsche Basalte 855. Angebliches Vork. v. Resten von Organismen im Grundgebirge 901. Laven des Stromboli 902. Krystallische Gesteine v. Corsica 954. Vulkanische Gesteine v. Gough's Insel 994. Sektion Pulsnitz u. Radeberg 1043. Sektion Königsbrück u. Radeberg 1043. Gesteine d. Chialambertothales 1044. Drift von Zentral-Ontario 1044. Dioritporphyrite vom Rabiesflusse 1044. Eruptivgesteine v. Coahuila u. Nueva Leon 1085. Experimente mit künstl. Geysiren 1086. Geologie v. Canada 1087. Veränderungen am Krater des Vulkans auf Hawai 1087. Sodalithsyenit 1087. Porphyrische Gesteine in d. Alpen 1088. Basisches Ganggestein v. Hamburg, Sussex County 1088. Zirkon u. Feldspat im Basalt v. Puy de Montaudon 1088.

Anthracide.

Vork. d. Kohlen im Kaukasus 70. Zus. d. Teers v. japanischer Kohle 902. Kohlenfund in d. Eifel 955.

Entstehung d. Erdöles 128. Zus. d. ungarischen Rohpetroleums 227. Bildg. des Erdöls 404. Entstehung d. Erdöls 405. Californisches Petroleum 500.

Wässer.

Schwefelwasser u. Schlamm d. Vallo del Gallo 70. Chem. Unterss. im östlichen Mittelmeer 228. Salzmasse d. Schwarzen Meeres 405. Einfl. d. Schwerkraft auf d. Konzentration v. Lsgg. 405. Schwefelverbb. in d. Mineralwässern v. Barèges 627. Mineralwässer v. Askern 955. Verteilung d. Säure- und Alkaliradikale in Lsgg. v. Ca, Mg, Carbonate u. Sulfate 955. Chem. Analyse der Saroltaquelle 1045. Mineralwässer v. Kerö 1045. Mineralquellen Galiziens 1044.

Meteorite.

Unters. d. Ljungby-Meteoriten 278. Meteoreisen v. Stutsman 279. Pallasite 279. Meteorsteine v. Makariwa 627. Meteorit v. Grofsliebenthal 627. Ein japanischer Meteorit 1089. Ein bei Bath niedergefallener Meteorstein 1089. Strukturlinien im Meteoriten v. Winnebago County 1090.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Best. d. Niederschläge auf optischem Wege 579. Anfänge d. Lötrohranalyse 955.

Reagenzien.

Anw. d. Natriumsuperoxyds zur Analyse 500. Milchunters. 1090.

Apparate.

Amagat u. Jean's Oleorefraktometer 128. Extraktionsapparat zur Bestimmung der Fette 228. Zentrifuge im Dienste der Harnuntersuchung 315. 580. Butyrometer 709. Destillation von Rohöl 994.

Spektralanalyse.

Azofarbenspektra 279. Darst. d. Spektren leicht flüchtiger Metalle 279. 580.

Elementaranalyse.

Fehlerquelle bei d. Elementaranalyse 662. Gleichzeitige Best. von Kohlenstoff und Stickstoff in organ. Verbb. 1045.

Bodenanalyse.

Bodenunters. 229. Methoden der Bodenunters. 365. Best. d. Mineralsubstanzen im Ackerboden 501. Extraktion von Gasen a. W. 580. Flasche zum Schöpfen v. W. aus bestimmter Tiefe 580.

Wasseranalyse.

Härtebest. d. W. 128. Best. d. Härtegrades d. W. 128. 315. Härtebest. d. W. mittels Seifenlsg. 230. Wasseruntersuchung 580. Unters. d. W. für Brauereizwecke 628. Schäffer'sche Nitritreaktion 955.

Elektrolyse.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse 128. Elektrolyse ameisensaurer Salze 280. Analyse durch Elektrolyse 501. 1090. Antwort auf Classen's Bemerkungen 956. Elektrolytische Trennungen 956.

Maßanalyse.

Darst. der Normaljodlsg. 129. Kaliumdichromat als Urmaß für d. Acidimetrie 230. Unterschwefligsaures Natrium u. übermangansaures Kalium 315. Acidität d. Weines 440. Borax als Grundlage d. Alkalimetrie 581. Normalboraxlsg. 662. Anw. v. Boraxlsg. bei d. Acidimetrie 956.

Mikroskopische Analyse.

Nachw. d. Schwefels 794.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Rasche Prüfung v. Mineralsubstanzen 956.

Metalloide.

Best. des Sauerstoffs in Eisensorten 440. Schwierigkeit d. Trennung d. Sauerstoffs vom W. 662. Gelöster Sauerstoff 662.

Die schweflige Säure im Weine 280. Sulfidschwefelbestimmungsmethoden 315. Schwefelbest. im Eisen 319. Best. des Schwefels in flüssigen organ. Substanzen 441. Maßanalytische Best. d. Schwefels. 581. Best. d. Schwefels in organ. Substanzen 581. Best. d. schwefligen Säure im Wein 581. Best. der gebundenen Schwefels. 581. Schwefel in Kohlen u. Koks 630. Analyse d. Blenden 855. Absorptionsapp. für Schwefelbest. 956. Einfl. der Salpeters. u. d. Königsw. auf d. Fällung des Ba als Sulfat 1090.

Nachw. von Chlor, Brom und Jod neben einander 663. 663. Best. von Chlorid neben Hypochlorit u. Chlorat 582. Salzsäurebest. d. Mageninhaltes 856. Fehlerquelle bei d. maßanalytischen Best. d. Chloride 1091.

Nachw. d. Jodate 129. Nachw. v. Jod in organ. Verbb. 281. Nachw. v. Br, Cl u. J in derselben Lsg. 663. Best. d. Jods in Haloidsalzen durch Einw. von Arsens. 856.

Best. des Fluors in Pflanzenaschen 582. Best. d. Fluors 628. Best. d. Fluors im Leuchtgas 663.

Best. d. Salpeterstickstoffs 129. Best. des N nach Kjeldahl 130. Direkte Best. d. Stickstoffs im Salpeter 232. Best. des Stickstoffs in d. Nitrocellulose 318. Direkte Stickstoffbest. im Chilisalpeter 501. Best. v. N 794. Best. v N. Erwiderung an W. P. Skertchly 795. Rasche Best. d. organ. Stickstoffs, besonders im Harn 856.

Best. d. Salpeters. 130. Best. d. Salpeters. im Trink- u. Brauw. 131. Best. d. Stickstoffs in Salpeter 582. Reaktion auf Nitrite 780. Best. d. Stickstoffs in Kali-Natron-Salpeter und in Salpeters. 857. Gasometrische Best. v. Nitriten mittels d. Schäffer'schen Reaktion 956.

Best. d. freien und Eiweißammoniaks bei wss. Analyse 663. Nachw. d. Ammoniaks mit Nefsler'schem Reagens 795.

Rasche Best. d. Phosphors in Eisenerzen 131. Analyse v. Fischguano 181. Fehlerquelle bei d. Best. v. Phosphors. mit Magnesiamixtur 319. Chem. Unters. d. Stahles 365. Citrat- u. Molybdänmethode 501. Best. d. P im Eisen u. Stahl 503. Prüfung d. Aufschließungsverfahrens d. Thomasphosphate mit Salzs. u. Schwefels. 502. Best. d. Phosphors. im Weine 502. Untersuchung v. Knochenmehl, Fleischmehl u. phosphorsäure- u. stickstoffhaltigen Düngemitteln 583. Best. d. Phosphors. in basischen Schlacken 663. Quantitat. Best. d. Phosphors. 663. Einfl. d. As bei d. Best. d. P im Eisen 795. Best. d. Phosphors 957. Best. des Phosphors im Stahl 957. Best. d. Phosphors. 1091.

Rasche Methode zur vollständigen Fällung d. Arsens als Pentasulfid 319. Best. d. Arsens 663. Best. v. As u. P in Eisenerzen 710.

Best. d. Gesamtkohlenstoffs im Eisen 131. Geringste Menge CO, welche durch Benutzung eines Vogels als physiologisches Reagens nachgewiesen werden kann 584. Ausmittelung des Kohlenoxydgases im Blute 958.

Siliciumbest. im Roheisen 441.

Nachw. v. Wasserstoffsuperoxyd 131. 795.

Metalle.

Analyse v. Salzsoolen 441. Alkaloïdbest. in Extrakten 664. Best. d. Alkalien in Silikaten 664.

Kalibest. 319. 442. 585. Darst. d. Überchlors. 584. Best. d. Kaliums 795.

Best. v. Rubidium 132.

Trennung d. Ca und Mg v. Zn als Phosphate 132.

Best. d. Kalks im Thomasmehl u. anderen Phosphaten 796.

Quantitative Trennung des Sr v. Ca 133. Quantitative Trennung d. Ba v. Sr 133. Trennung d. Strontians v. Kalk 796.

Best. d. Aluminiums in Ferroaluminium 665.

Best. d. Mangans im Eisen 133.

Best. d. Chroms 442. Best. d. Chroms im Stahl 1091.
Prüfung v. Ferrum reductum 133. Trennung d. Eisenoxydes v. der Thonerde 134. Analyse von Eisen und Stahl 134. 1046. Eisenrhodanid-Reaktion 320. Best. d. Eisens im Brunnenw. 366. Ferrosilicium u. Siliciumroheisen 443. Best. v. Eisenoxyd u. Thonerde in mineralischen Phosphaten 710. Trennung d. Eisens v. d. Thonerde 798. Nachw. v. maskiertem Eisen 857. Best. d. Fe nach d. jodometrischen Methode 995. Die Eisenreaktion mit Ferrocyankalium 1046.
Technische Best. d. Zn 443. Maßanalytische Best. d. Zn 444. 665.
Best. d. Mn 665. Best. d. Mn. in Erzen 665. Schnelle Probiermethoden 858.
Gasvolumetrische Methode zur Best. d. Ni 230. Best. d. Ni 665. Anw. v. Nitroso-β-naphtol in der quantitativen Analyse 1092.
Colorimetrische Best. kleiner Mengen von Uran in Mineralien 1046.
Analyse d. Schwefelwasserstoffniederschlags aus saurer Lsg. 320.
Zers. v. Zinnschlacken nach d. Fluoridmethode 366.
Nachw. v. Gold in verdünnten Lsgg. 134. Nachw. v. Gold 798. Goldprüfung 958.
Zus. des Hydrargyrum thymolo-aceticum 366.
Best. eines Sauerstoffgehaltes im Blei 367. Best. v. Blei 666. Maßanalytische Best. d. Bleies 666. 798. Nachw u. Best. v. Blei in Wein- u. Zitronens. 711.
Best. d. Hg in verdünnter Sublimatlsgg. 798.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Wasserbest. im Rohzucker 666. Best. d. Trockenextrakts in d. chem.-pharmazeutischen Präparaten 667. 958.

Reagenzien.

Darst. v. Neßler's Reagens 135. Wert d. Nylander'schen Probe 444. Indikator für d. Alkalität v. Säften und Sirupen 667. Anw. v. Chrysotilfaser bei d. Analyse organ. Körper 959.

Reaktionen.

Zur Ehrlich'schen Diazoreaktion 322. Reaktion auf Eiweiß im Harn 368. Reaktion auf Cineol 503. 667. Reaktion v. Cocaïn- u. Pilokarpinsalz mit Kalomel 586. Reaktion bei gerichtlich-chem. Unterss. 711.

Prüfung.

Das Radikal Benzoyl in d. organ. Verbb. 232. Prüfung d. Citronens. 798.

Nachweis.

Nachw. von Nucleoalbumin im Harn 135. Fälschung des Essigs durch Mineralss. 282. Nachw. v. Gallenfarbstoff im Harn 368. Toxikologische Reaktionen 369. Analyse v. Teerfarben 586 Offizinelle Kreosote 588. Neue Reaktion d. Santonins 588. Nachw. v. Weins. in Citronens. 799. Hämatoporphyrin im Harn 799. Prüfung d. Phenacetins 858. Toxikologischer Nachw. v. Cocain 859. Nachw. v. Eiweiß im Harn v. CrO_3 859.

Quantitative Bestimmungen.

Enteiweißung d. Blutes zum Behufe der Zuckerbest. 135. 369. Nachw. v. kleinen Mengen Zucker im Harn 136. Die bei Clerget's Inversionsprozeß angewandte Konstante 137. Maßanalytische Best. d. Alkaloide 137. Best. der Alkaloide 137. Best. d. Alkaloide in den Chinarinden 137. Best. d. trockenen Substanz d. Milch 138. Babcock's Methode der Milchanalyse 138. Butterunterss. 138. Unters. d. Butter 138. Best. v. Oleïn 139. Best. d. Indigotins im käuflichen Indigo 140. Wachsunters. 141. Best. d. W. in d. Füllmasse 232. Quantitative Best. d. Isomaltose 233. 960. Chininsulfat 233. Acid-Butyrometrie 233. Modifikation d. Reichert-Meißl'schen Methode 234. Sicherste u. schnellste Eiweiß- u. Zuckerprobe 235. Best. d. Emetins 235. 322. Analyse d. Butter 282. Analyse d. Glykogens 282. Best. d. Verunreinigungen im Holzgeist 282. Best. d. Theobromins in d. Kakaobohnen 322. Best. d. Phenole in roher Karbols. 324. Nachw. v. fremden Substanzen u. Farbstoffen im Wein 325. Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode 325. Analyse des Bienenwachses 325. Wachsunters. nach Hübl 326. Unters. d. Sekrete u. Exkrete 370. Unters. v. Drogen auf Alkaloide 370. Best. d. Salicyls. 444. Verbesserte Fehling'sche Lsg. 445. Best. d. Acetons im Harn 445. Berechnung d. Trockensubstanz d. Milch 445. Best. unlöslicher Fettss. 446. Best. d. Blausäuregehaltes im Bittermandelw. 503. Kreosotbest. 504. Abwehr 504. Analyse d. Magensaftes 589. Best. d. Fettgehaltes der Milch 589. Analyse d. Dynamits 589. Stärkebest. nach Baudry 590. Rotationsvermögen d. Traubenmoste 590. Fremde Fette in d. Butter 631*. Seife auf künstlich gefärbte Weine 667. Elaidinreaktion 667. Zuckerbest. im Harn 668. Analyse von Brauerpech 668. Reichert-Prozeß 668. Analyse v. Fetten 668. Milchanalyse in Canada 712. Gasvolumetrische Best. organ. Säuren und der Jods. 800. Nachw. d. Harns. in den Organen 801. Anw. d. Hefe zur Best. gärfähiger Substanzen 802. Best. d. Fettgehaltes der

Milch 802. Trennung v. Theobromin u. Caffeïn 802. Butterprüfung auf Margarine 803. Butterprüfung 803. Butterverfälschung 804. Jodadditionsmethode 804. Best. d. Jodzahl in Fetten u. Ölen 805. Dialyse d. Honigs 805. Unters. verdächtiger Flecken auf Blut 806. Best. d. ätherischen Öle in destillierten aromatischen Wässern 806. Gehaltsbest. d. Alkylaniline 859. Best. d. Holzfaser in Futtermitteln mit Hilfe d. Zentrifuge 861. Butterprüfung auf Margarine 861. Elektrolytische Best. d. Cu 861. Best. v. Furfurolhydrazon 861. Nachw. von Eidotter 862. Nachw. v. fettem Öl in Mineralöl 862. Analyse d. fl. Fette 863. Best. d. Caffeïns 865. Analyse d. Anilinöle 865. Analyse eines Weinfarbstoffes 959. Best. d. Trockensubstanz d. Weine 960. Haltbare Jodquecksilberchloridlsg. 960. Best. d. Fettgehaltes d. Milch nach Weifs 960. Best. d. Emetingehaltes d. Radix Ipecacuanhae 960. 1048. Volumetrische Best. d. Acetons 961. Best. reduzierender Zucker durch alkalische Kupferlsgg. 961. Best. d. Harnstoffs 962. Verseifung von Fetten mit konz. Schwefels. 995. Analyse d. Formaldehyds 1047. Bestimmungsmethode für Harns. 1048. Unters. d. Mehle 1049. Nachw. u. Best. d. Laktose in d. Milch 1092. Fettextraktionen 1093. Unters. v. Jodoformgase 1093. Nachw. der Butterfälschung 1094. Best. d. Fettes in d. Milch 1094.

Technische Analyse.

Best. d. Weinextraktes 141. Erkennung und Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl 142. Best. d. Alkalisulfide im Glycerin d. Seifenfabriken 142. Nachw. v. fremden Fetten im Wollfett 142. 504. 670. 963. Best. d. Traubenzuckers im Leder 143. Unters. d. Gewürze 236. Hautpulver z. Gerbstoff best. 236. Chem. Laboratorium in Hamburg 237. Transparentleder 238. Prüfung u. Unters. v. Schmiermaterialien 239. Analyse des Pfeffers 282. Analyse v. grünem Kaffee 283. Analyse v. chinesischem Thee 283. 371. Reduzierende Wrkg. ranziger Fette u. Schweineschmalzes auf Silbernitrate 370. Best. d. Asche in Mineralschmierölen 446. Die rohen Carbolss. d. Handels 446. Best. d. freien Schwefels. im Leder 670. Best. d. Sandes als Fälschungsmittel landwirtschaftlicher Samen 670. Best. d. W. u. d. freien Fetts. in d. Seife 670. Unters. v. Kautschukwaren 866. Unters. einer Hektographenmasse 963. Nachw. u. Best. v. Neutralfett im Mineralöl 995.

XIII. Technische Chemie.

Apparate.

Zerstörung d. Lokomotiv-Feuerbüchsen 903.

Bergbau.

Plötzliche Entwickelung v. Schlagwettern in d. Gruben v. Bessèges 808*.

Metalloide.

Einw. v. reiner u. nitroser Schwefels. auf Bleisorten 177. Schwefel u. Schwefelkies als Rohmaterial für die Schwefels.-Fabrikation 178. Handelswert d. Schwefels. 543. Verarbeitung v. Tetradymit auf Tellur 753. Konzentration v. Schwefels. 996*.

Deaconprozefs 178. Neues Verfahren zur Darst. v. Chlorkalk 371. Darst. v. Chlor mittels Braunstein u. Salpetersäure 590. Rolle des $CaCl_2$ im Weldonprozefs 670. Darst. v. Chlor 996*.

Salpeters.-Kondensator mit Wasserkühlung 543. Fabrikation von Salpeters. 806*. Industrielle Darst. d. Salpeters. 904.

Gewinnung d. Antimons auf nassem Wege 283.

Darst. v. Kohlens. u. Wasserstoff u. Trennung beider Gase voneinander 807*.

Fabrikation v. Cyanverbb. 190*.

Alkalien, Glas, Salz etc.

Gewinnung von Salzen aus Soolen oder anderen Lsgg. 807*.

Handelsanalytische Methoden in d. Verein. Staaten 179. Löslichkeit v. K- u. Na-Platinchlorid in Alkohol 180.

Behandlung v. Porzellan od. Steingut 191*. Färben v. Glasuren auf Ofenkacheln u. Geschirren 371. Magnesiaziegel 405.

Verbesserungen in d. Darst. v. Ätzalkalien 807*.

Darst. v. gefälltem schwefelsauren Kalk 180. Elektrolytische Darst. v. Chlor u. Soda 406. Verlauf d. Ammoniak-Sodaprozesses 671. Fabrikation v. Ätznatron 807*. Ammoniak-Sodafabrikation 867. 1049. 1096. Behandlung d. Abgase bei d. Wiedergewinnung d. S 1095.

Darst. v. Fluoralkali aus Kieselfluoralkali 632*. Darst. v. Kaliumcarbonat aus Kaliumsulfat 1029*. Gewinnung von lös-

lichem Kaliummetaphosphat u. v. Orthophosphat aus demselben 1029*.
Darst. v. Plumbaten d. Alkali- u. Erdalkalimetalle 1029*.
Darst. v. wasserfreiem Bariumoxyd 191*.
Darst. v. Aluminaten, Sulfaten u. Carbonaten des Kaliums und Natriums 191*. Darst. von Thonerdehydrat und Alkalialuminat 408*. Kryolitverarbeitung in d. Eresund'schen Fabrik in Kopenhagen 671. Industrielle Darst. von Thonerde 753.
Darst. eines lockeren Magnesiumcarbonats aus Ammoniummagnesiumcarbonat 408*.
Gleichzeitige Darst. v. Baryt und alkalischen Chromaten 181. Darst. v. phosphoreszierendem Schwefelzink 1029*.
Behandlung v. Bleierzen 807*. Darst. v. Bleiweifs 807*. Bleiweifs 996*.

Metallurgie.

Verh. d. Phosphors. im Hochofenprozefs 181. 671. Phosphors. im Hochofen 181. 671. Roheisen und Ferromangan 753. Einfl. d. Al auf d. Kohlenstoff im Ferromangan 905. Legierungen v. Eisen u. Chrom 963.
Bildg. v. Eisenrost 407. Sauerstoff als zufällige Ursache d. schlechten Qualität v. Schmiedeeisen 544.
Chromgufsstahl 181. Entfernung des S aus d. Eisen u. Stahl 544. Reinigung v. Stahl oder Eisen 631*. Fabrikation v. Stahl u. Eisen 807*. Darst. v. Eisen u. Stahl 808*. Stahlfabrikation 996*.
Verbesserungen im basischen Ofenfutter 191*. Stahlfabrikation nach d. Thomas-Gilchrist'schen Verfahren 544. Fabrikation v. Thomasstahl 544.
Lot für Aluminium 996*.
Gewinnung von Zink auf nassem Wege 285*. Darst. v. Chlorzink 996*. Elektrolytische Gewinnung v. Chrom 1029*.
Fabrikation d. Mangans 867.
Verarbeitung von Kobalterzen 284. Verarbeitung armer Kobalterze 326. Nickelgewinnung 964.
Gewinnung v. Zinn 996*. Abscheidung d. Zinns v. verzinntem Eisenblech 997*.
Kupfersteinbessemern auf d. Kupferhütte zu Bogoslowsk im Ural 284. Extraktion d. Kupfers d. Pyritabbrände 867.
Metallurgie d. Wismuts 545.
Feuerungs- u. Röstgase in Idria 182.
Elektrolytische Zugutemachung von Erzen u. Hüttenprodd., welche Silber u. andere Metalle enthalten 144*. Fällung d. Silbers aus kupferhaltigen Laugen 183. Verschmelzung silberhaltiger Bleierze in Tasmanien 808*. Verhüttung zinkhaltiger Bleisilbererze 964. Anreicherung kiesiger Erze 997*.

Verarbeitung der Metalle.

Extraktion d. Goldes 545. Extraktion d. Goldes mittels Cyankalium 1030*. Vork. v. Silber u. Gold in Sb u. Bi 1096.
Lotmetalle 182. Metalle u. Fabriksprodd. 754. Eisennickellegierungen 1096. Aluminiumlegierungen 1096.
Neues Lötverfahren für Al u. andere Metalle 672. Darstellung v. Aluminiumlot 1030*.
Vorbereitung von Aluminiumgegenständen zum Lakieren 1030*.
Fabrikation v. Gold-, Silber- und Bronzefarben 191*. Darst. v. Email 192*. Anstrichmasse für Eisen 447*. Tafeln v. Eisen u. Stahl mit Blei überziehen 808*. Neue galvanische Bäder 905. Reinigen v. Eisen u. Stahl 997*. Überziehen von Eisen mit einer Legierung v. Blei und Aluminium 1030*.
Darst. galvanischer Überzüge auf Aluminium 632*.
Färben v. Messing 183. Metallblätter einfarbig oder gemustert zu färben 447*. Färben v. Messing u. anderen Metallen 1030*. Reinigen u. Polieren v. Aluminium 1096.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Darst. v. Asphaltsteinmasse 712*. Portlandcement 997*. Darst. wasserdichter, bezw. feuerfester Cemente 1030*. Darst. einer Anstrich- u. Isoliermasse 1031*.
Darst. v. harten und politurfähigen Gipsgegenständen 447*.
Leimen mittels Caseïnleims 1031*.
Darst. v. Mineralwolle 808*. Färben von Quarzsand mit Azofarbstoffen 1097. Geseker Wasserkalk 1097.

Zuckerfabrikation.

Gehalt d. Zuckersäfte an Magnesia und Kalk 326. Asche d. ungarischen Melasse 327. Zuckerraffination ohne Nachprodd. 591. Fällung v. Glykose u. Lävulose durch Baryt 592. Aufarbeitung d. Strontianrückstände 672. Krankheiten d. Zuckerrübe 674. Schnitzeltrocknung 754. Anwendung d. zweifach schwefligsauren Kalkes in d. Zuckerfabrikation 1049.
Darst. v. Essigs. aus Kohlehydraten 407.
Fabrikation v. Stärke, Dextrin, Traubenzucker etc. 674.

Produkte der Gärung.

Praxis d. Gärungsindustrie [1100].

Branntwein.

Rationelle Entfuselung 183. Gewinnung v. Spiritus aus Torf 546. Reinigung d.

käuflichen Alkohols 906. Reichenhaller u. Stiasny Spiritus-, Preßhefen- u. Essigfabrikation [1100].

Wein.

Unters. v. Obstmost 139. 327. Ameisens. in Trauben u. Weinen 183. Wrkg. d. Kupfervitriols auf d. Vergärung d. Mostes 184. Chemie d. Obstweines u. d. Obstes 327. Weißwein u. Rotwein 329. Einw. v. Calciumsulfit auf d. alkoholische Gärung 371. Klärpulver 546. Weine d. Nassauischen Kabinettskellers 546. Analysen v. Weinen d. Provinzen Foggia, Bari u. Lecce 587. Darst. v. Kognak in Spanien 592. Weinstatistik für Deutschland 675. Vorlauf, Preßmost u. Nachdruck 755. Unters. und Beurteilung d. Süßweine 906. Schweflige Säure, zusammengesetzte Äther (Ester) u. Glycerin im Weine 1097. Mannitgärung der Weine 1098.

Bier.

Analysen braunschweigischer Biere 72*. Bors. ein steter Begleiter d. Bieres und ein wesentlicher Bestandteil d. Hopfens 184. Hopfenträber 184. Unterss. aus d. Praxis d. Gärungsindustrie 329. Ursachen d. Hefentrübung im Flaschenbier 329. Lüftung d. Bierwürzen 372. Analyse eines Branntweins v. getrockneten Trauben 372. Wasserlösliche Kohlenhydrate d. Malzes und d. Gerste 407. Nachw. v. wilden Hefearten in Brauereihefen u. Jungbieren 547. Maltosegehalt und Vergärbarkeit v. Malzwürzen und Maischen 547. Fraktionierte Gärung 548. Anw. d. Fluoride in d. Gärungsindustrie 678. Reinigung d. Hefe durch HF u. Fluoride 678. 868. Krankheiten im Biere 756. Salze d. Brauereiwässer 756. Einfl. einiger Salze d. Brauwässer 868. Macedonisches Bier 868. Analysen v. Brauwässern 906.

Färberei.

Allgemeines.

Einige ältere Farbstoffe 185.

Beizen.

Türkischrotöle 185. Wasserdicht machende Beizen 372. Beizen d. Wolle mit Chrom 907. 1098. Graue Holzbeize 1098.

Bleichen.

Bleichen v. Torffasern 192*. Bleichen d. Seide 1099.

Färben.

Das Färben d. Elfenbeins 188. Theorie d. Vorgänge in d. Färberei 332. Färben u. Drucken mit Gold- und Silbersalzen 332. Das neueste Anilinschwarz 678. Färbevorgang 678. Reaktion d. Lignocellulosen 757. Färben von Baumwolle mit Nitrosonaphtolen u. Dinitrosoresorcin 1031*. Ätzen von Azorot auf Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizaringrün 1031*. Das Färben von Celluloidgegenständen 1099.

Teerfarbstoffe.

Darst. v. Farbstoffen d. Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe 240*. Darst. von Azofarbstoffen aus Naphtoltrisulfosäuremonamid 240*. Darst. gemischter Disazofarbstoffe d. Congogruppe 240*. Darst. eines roten Azofarbstoffs auf der Faser 240*. Darst. von Hexamethyltriamidotriphenylmethan aus Auramin 240*. Darst. von stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Alizarinreihe 240*. Darst. v. Amidonaphtolmonosulfoss. 285*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidophtals. 286*. Darst. v. blauvioletten Farbstoffen d. Rosanilinreihe 286*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe für Druck und Färberei 286*. Darst. blauer basischer Farbstoffe 286*. Darst. beizenfärbender basischer Farbstoffe aus Pyrogallol und Amidobenzophenonderivv. 287*. Darst. von Sultonsulfosäurefarbstoffen d. Malachitgrünreihe 287*. Darst. der (1.3) α-Naphtolsulfos. 287*. Darst. v. Disazofarbstoffen unter Anw. v. Diamidonaphtalin-α-disulfos. 287*. Darst. blauer, grünblauer u. graublauer Farbstoffe aus Gallocyanin 287*. Darst. blauer Triphenylmethanfarbstoffe aus d. Disulfos. d. Tetramethyldiamidodiphenylmethans 288*. Darst. eines bisterbraunen Farbstoffs 288*. Darst. eines roten Farbstoffs d. Rosindulinreihe aus indokarmin 288*. Darst. substantiver, v. aromatischen Benzoyldiaminen abgeleiteter Farbstoffe 288*. Darst. blauer Farbstoffe aus Gallocyanin 288*. Darst. von sekundären Disazofarbstoffen 336. Anw. v. Teerfarben zur Darst. v. Farbstoffen 373. Darst. roter Farbstoffe v. saurem Charakter aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns 447*. Darst. von Azofarbstoffen aus Dehydrothio-m-xylidinmonosulfos. 447*. Darst. v. o-Nitranilin 447*. 1028*. Darst. zweier p-Amidophenoldisulfoss. 448*. Darst. d. (2,4)-Phenylendiamin-1-sulfos. 448*. Darst. eines schwarzen sekundären Disazofarbstoffs aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfos. 448*. Darst. d. Amids d. Eugenolessigs. 448*. Überführung von Rhodaminfarbstoffen in gelbere Farbstoffe durch Oxydationsmittel 448*. Be-

ständigkeit d. Farben 548. Darst. von hydroxylreichen Farbstoffen d. Alizarinreihe 551*. Darst. gelber Baumwollfarbstoffe aus Dehydrothio-p-toluidin u. dessen Homologen 551*. Darst. eines hydroxylreichen Farbstoffs d. Alizarinreihe 552*. Darst. v. Sulfoss. d. stickstoffhaltigen Alizarinfarbstoffe 552*. Darstellung v. Trisazofarbstoffen 552*. Darst. brauner basischer Disazofarbstoffe aus m-Phenylendiamin 552*. Darst. eines Schwefelsäureäthers d. Hexaoxyanthrachinons 552*. Darst. v. Amidotetrazots. 592*. Darst. v. primären Disazo-Tetrazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfos. 712*. Darst. blauroter schwefelhaltiger Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen 760*. Darst. v. Triphenylmethanfarbstoffen 760*. Darst. einer Sulfos. d. stickstoffhaltigen Farbstoffs aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther 871*. Erzeugung violetter, blauer, grauer bis schwarzer Azofarbstoffe auf d. Faser 871*. Darst. blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer sekundärer Disazofarbstoffe aus 1,8-Dioxynaphtalinsulfoss. 871*. Darst. v. Phenylindoxasen 871*. Darst. eines braunen Azofarbstoffes aus 1 Mol. m-Toluylendiaminsulfos. und 1 Mol. m-Phenylendiamin 872*. Darst. eines blauschwarzen substantiven Trisazofarbstoffs aus Amidobenzol-azo-naphtylamin und Naphtylendiaminsulfos. 872*. Darst. eines gelben basischen Farbstoffs der Akridinreihe 872*. Darst. von Äthern der m-Oxy-p-Dialkylamidobenzophenone 872*. Darst. v. Isochinolin 872*. Substantive Baumwollfarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon 907. Darst. v. Sulfoss. d. Tolyl- u. Xylylrosindulin 944*. Neue Farbstoffe u. deren Anw. in d. Färberei 965. Geschichte d. Magdalarots 965. Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen 1031*. Darst. v. Farbstoffen d. Rosanilinreihe 1031*. Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf d. Wollfaser vermittels roter Azofarbstoffe aus Naphtolsulfoss. 1031*. 1032*. Darst. indulinartiger Farbstoffe aus Azoverbb. d. Benzidins und Diamidotriphenylmethans 1032*. Partielle Reduktion v. Dinitroverbb. 1032*. Darst. v. o-Tolylrosindulin 1053*. Darst. einer Rosindonsulfos. 1054*. Darst. eines am Azinstickstoff alkylierten Indulins u. v. Sulfoss. desselben 1054*. Überführung tetraalkylierter Rhodamine in höher alkylierte Farbstoffe 1054*. Darst. eines Trisazofarbstoffs aus Amidonaphtolsulfos. 1054*. Darst. v. Orangefarbstoffen 1054*. Darst. eines beizenziehenden Farbstoffes aus Perchlornaphtalin 1055*. Darst. eines gelben basischen Farbstoffs d. Auraminguppe 1055*. Darst. v. Phenylrosindulin u. dessen Sulfoss. 1055*. Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 1055*. Darst. einer Amidonaphtoldisulfos. aus d. Diamido-α-naphtalindisulfos. 1056*. Darst. einer neuen β-Naphtylamin- u. β-Naphtoldisulfos. (C) 1056*. Darst. v. $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β_2-monosulfos. 1056*. Darst. v. Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure 1056*. Darst. v. Trisazofarbstoffen 1078*. Darst. von Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen 1078*. Darst. von Parafuchsin und Homologen 1078*. Darst. blaugrüner bis schwarzer beizenfärbender sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfos. 1079*. Darstellung blauer bis grünblauer beizenfärbender sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfoss. 1079*. Darst. v. Farbstoffen aus Alizarinbordeaux 1079*. Darst. beizenfärbender Azofarbstoffe 1079*. Darst. v. Sulfoss. v. Farbstoffen d. Rosanilinreihe 1080*. Darst. v. Farbstoffen der Rosanilinreihe 1080*. Darst. blauschwarzer bis grünschwarzer beizenfärbender sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfoss. 1080*. Darst. graugrüner bis schwarzer beizenfärbender sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure 1080*. Darst. N-haltiger Farbstoffe der Alizarinreihe 1101*. Darst. v. Dinitrodiphenylmethan und seinen Homologen 1101*. Erzeugung bordeauxroter Primulinazofarbstoffe auf der Faser 1101*. Darst. v. Oxydationsprodd. d. Alizarins 1102*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe mit einem α-Naphtylaminrest 1102*. Darst. von m-Amidobenzaldehyd in wss. saurer Lsg. 1102*. Darst. v. Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane 1102*. Darst. von Triphenyl-p-rosanilin 1103*. Darst. d. α-Nitroalizarins 1103*. Darst. v. Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin 1103*. Darst. von echtem Schwarz mit Alizarin auf Seide 1103*. Darst. grüner und blaugrüner Farbstoffe aus d. Malachitgrünreihe 1103*.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Gallusblau 1050. Darstellung von Indigküpe 1104*.

Mineralfarben.

Verbesserungen in d. Farbenfabrikation 997*.

Anstrichfarben und Lacke.

Tinte.

Gallustinten 1100.

Photographie.

Darst. v. Diapositiven mittels Chlorbromsilbergelatineplatten 188. Gelatine zu

photographischen Zwecken 679. Physikalische Entwicklung 757. 1051. Schweflige Säure haltende Cartons 758. Tonen 868. Hydrochinondisulfos. 908. Das Reifen der Bromsilbergelatine 966. Amidolentwickler 966.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Unters. von Kohlen 966.

Petroleum.

Entflammungspunkt und Verbrennungstemperatur d. Mineralöle 188. Rückstand von russischem -Petroleum 332. Raffinieren v. Rohpetroleum 336*.

Kohlenprodukte.

Wiedergewinnung von Nebenprodd. aus Koksöfen 189. Behandlung von Holz- oder Steinkohlenteerölen 192*. Zur Gewinnung d. Nebenerzeugnisse bei der Koksfabrikation 333. Teer der Zitterpalme 549. Destillation v. Holzkleie u. Holzabfällen 592*. Kokstürme 908. Gewinnung v. Benzol 1104*.

Gasfabrikation.

Trockene Destillation v. Holz 189. Cyangehalt der Gasreinigungsmassen 335. Aufbesserung d. Leuchtgases 679. Gasreinigung 679. Carburiertes Wassergas 680. Leuchtgasfabrikation 997*.

Heizung.

Verbrennung v. Kohle in Luft 373. Brennmaterialprobe 758.

Beleuchtung.

Das Auer'sche Gasglühlicht 334. Glühkörper für Gaslicht 868.

Zünd- und Sprengstoffe.

Analyse eines rauchlosen Pulvers 335. Rauchschwacher Sprengstoff 631*. Neuer Explosionsstoff 680. Schiefsbaumwolle 758. Darst. v. Schiefspulver 808*.

Fette und Seifen.

Bleichen, Desodorisieren u. Reinigen von Fetten und Ölen 192*. Druckdestillate des Thrans 374. Cholesteringehalt der Thrane 758. Darst. v. Harzölfirnis 1104*. Gewinnung v. Wollfett 1104.
Schmierseifen 190. Waschpulver 549. Darst. von quillajahaltiger Seife 631*. Schmierseifen 909. Neue Anww. des Ozons 1051. Färbung der Seife mittels künstlicher Farbe 1099.
Löslichkeit d. Harzöle u. Mineralöle 870.

Faserstoffe.

Oxydation der Baumwolle in alkalischen Bädern 759.
Extraktion schädlicher Substanzen aus Wolle 192*.
Verseidung von Geweben 631*.
Unterscheidung von echtem und falschem Pergament 375. Darst. v. Zellstoff 1104*.

Harze und ätherische Öle.

Dachpappenanstrich 336. Kautschukindustrie 550. Ersatzmittel für Kautschuk etc. 808*. Surrogat für Kautschuk und Leder 997*.

Leder und Gerberei.

Knapp's Glossen zur Theorie der Gerberei 376. 680. Erwiderung auf die „Glossen etc." von Dr. v. Schröder und Pässler 680. Theorie d. Lederbildg. 759. Unterss. verschiedener Blöfsen 966.

Verschiedenes.

Isoliermaterial 192*. Selbstentzündung fettiger Lumpen 376. Luftblasen im Tafelleim 760. Produktion von Kohlen und Eisen auf der ganzen Erde ums Jahr 1890 869.

Statistisches.

Litteratur.

Fundamentalanschauungen der theoretischen Chemie [1025]. Die organischen Elemente und ihre Stellung im System [1026]. Das genetische System d. Elemente [1026]. Entwicklung d. Elemente [1026]. Handwörterbuch d. bedeutenden Chemiker [1026]. Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation [1027]. Molekularkräfte [1027]. Saccharin, Benzoesäuresulfinid [1027]. Carbols. u. Carbolsäurepräparate [1052]. Imidoäther und ihre Derivate [1052]. Kurzes Lehrbuch d. organ. Chemie [1052]. Leitfaden f. Zuckerfabrikchemiker [1052]. Chemie d. Pyridins und seiner Derivv. [1053]. Raoult'sche Gefriermethode [1053]. Rosenindustrie in Bulgarien [1053].

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 1. 4. Januar.

Apparate.

G. Lunge, *Ein Universalgasvolumeter.* Neben einer kurzen Beschreibung des neuen Verschlusses des Reduktionsrohres (**92**. II. 1057) bringt der Vf. eine Zeichnung des neuen Stativs für das Universalgasvolumeter (Fig. 1 S. 2). Auf einem (in der Abbildung nicht sichtbaren) Fufs steht eine dreieckige, schmiedeeiserne Stange von 20 mm Seite und 175 cm Höhe. Auf dieser wird durch das Drahtseil *d* die Gabelklammer *b* mittels der Seiltrommel *e* und der Seilscheibe *c* auf und nieder bewegt, *f* ist die Kurbel, *g* ein Zahnrad, *h* eine Sperrklinke, welche mit der Seiltrommel verbunden sind. Die Klammer *b* trägt das Niveaurohr *l* und das Reduktionsrohr *k*, die in der Gabelklammer auf und nieder bewegt werden können. Zur feineren Einstellung dient das Einstellungslineal mit Wasserwage *m* (vgl. **92**. I. 330), welches bis zu dem Gasmefsrohre *n* herüberreicht. Die Spannvorrichtung *i* bewirkt dadurch die feinere Einstellung, dafs das Drahtseil *d* durch eine Schraube mehr oder weniger von seiner natürlichen Stellung nach vorn gedrückt wird. Das Gasmefsrohr *n* trägt eine Teilung von 0—30 und 100—140 cm, dazwischen befindet sich eine kugelförmige Erweiterung. Den oberen Abschlufs von *n* bildet ein FRIEDRICHS'scher Patenthahn, dessen eine Bohrung die Verbindung mit dem Kohlensäurebestimmungsapparat *o* oder dem Kohlenstoffbestimmungsapparat *p* trägt, während die zweite mit dem Ersatzrohr *q* verbunden ist. Für eigentliche nitrometrische Operationen dient das Schüttelgefäfs *r* mit dem Niveaurohr *s*, bei dessen Benutzung der Apparat *o* ausgeschaltet wird. Für die Bestimmung von Chlor im Chlorkalk, aktivem Sauerstoff im Chamäleon und Braunstein, Jod in Jodlsg., Stickstoff in Ammonsalzen etc. dient das Anhängefläschchen *t*. — Für die Bestimmung von Dampfdichten nach LUNGE und NEUBERG oder von Stickstoff nach DUMAS läfst sich das Universalgasvolumeter nicht verwenden. Die Metallteile des Apparates liefert ohne Aufschlag für Patentabgabe Mechaniker ALBERT JÖGE, Rämistrafse, Zürich. (ZAng. 1892. 677—80. 15/11. 92. BODLÄNDER.

G. Guglielmo, *Neue Quecksilberpumpen.* Vf. beschreibt drei neue Quecksilberpumpen, die nach seiner Meinung vor den zahlreichen anderen Pumpen den Vorzug gröfserer Sicherheit u. Einfachheit haben. (RAL. [5.] **1**. 239—47. [2/10.* 92.].) SACHSSE.

Giovanni Musaio, *Bestimmung der im Trinkwasser gelösten Gase.* Vf. beschreibt einen handlichen Apparat, der die Austreibung und Messung der im W. gelösten Gase gestattet. (Staz. **23**. 113—32. August 1892.) SACHSSE.

S. A. Ford, *Vielfältiger Rühr- und Filtrationsapparat.* Der Vf. hat einen Apparat konstruiert, mittels welchen gleichzeitig 12 Phosphorbestimmungen ausgeführt werden können, da der Apparat 12 Brenner trägt, mit welchen alle Gläser zusammen erwärmt werden können, ferner ein Filtriergestell, um alle Filtrationen bequem neben einander auszuführen, und besonders eine Rührvorrichtung, durch die zur Bildung kompakter Ndd. gleichzeitig die Legg in allen Gläsern heftig geführt werden können, ohne dafs die Glasstäbe die Seitenwände der Gläser berühren. Der Apparat ist durch BULLOCK und CRENSHAW, 528 Arch Street, Philadelphia, zu beziehen. (JACh. **6**. 485—87. September 1892.) BODLÄNDER.

Hjalmar Löndahl, *Schwefelwasserstoffapparat mit mehreren Hähnen.* Mit einem gewöhnlichen KIPP'schen Gasentwicklungsapparat kann man bekanntlich schlecht mehrere Gasströme gleichzeitig durch Fll. leiten, das Gas hat die Tendenz, selbst

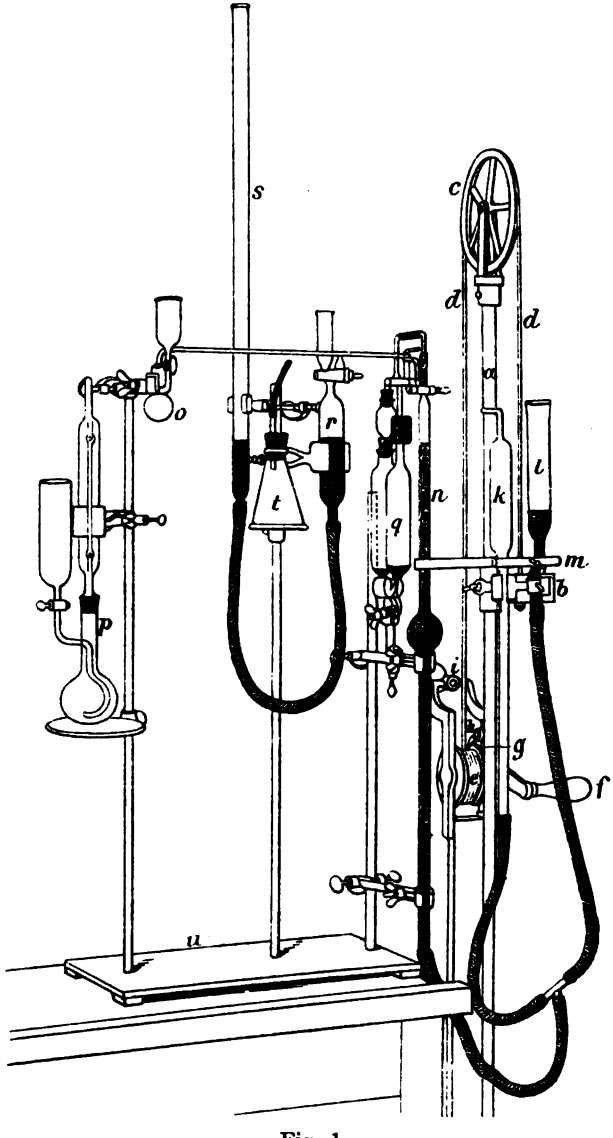


Fig. 1.

wenn in beiden Leitungen fast gleiche Widerstände zu überwinden sind, immer nur durch eine Öffnung zu entweichen. Es gelingt dies dagegen leicht, wenn man mit dem Entwicklungsapparat erst ein gröfseres (ca. 50 l fassenden) Reservoir verbindet und erst von diesem aus die verschiedenen Gashähne ausgehen läfst. Hierdurch

werden momentane Druckschwankungen, die durch Austreten des Gases aus einer der Öffnungen entstehen, ausgeglichen, aus jedem Hahn tritt das Gas unter demselben Druck aus u. können, wie die Erfahrung bestätigte, die einzelnen Leitungen gleichzeitig mehrere Flüssigkeitswiderstände überwinden. Auch wird durch diese Vorkehrung ein

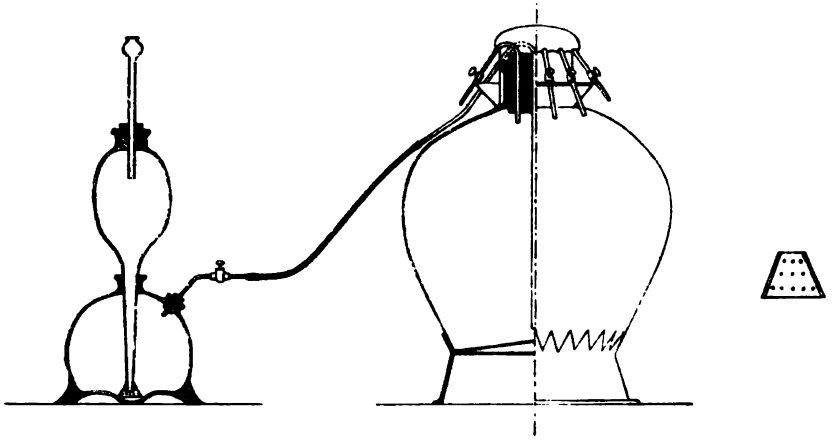


Fig. 2.

ruhiger Gang des KIPP'schen Apparates bewirkt, und braucht dieser bei Unterbrechungen kein überschüssig gebildetes Gas aufzunehmen. Man kann ihm daher die aus der Abbildung ersichtliche vereinfachte Form geben. (ChZ. **16**. 1690—91.)

MUHLERT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Heilborn, *Über den kritischen Koeffizienten.* GUYE hat (**90**. I. 657) gefunden, dafs der kritische Koeffizient, d. h. das Verhältnis der absoluten kritischen Temperatur zum kritischen Druck proportional der nach der LORENTZ'schen Formel ausgedrückten Molekularrefraktion ist, und dafs der Wert dieses Verhältnisses 1,8 ist. Zu diesem Werte gelangt man auch a priori von der Überlegung ausgehend, dafs der Quotient $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ der LORENTZ'schen Formel den Bruchteil der Volumeinheit ausdrückt, der von den für kugelförmig angesehenen Molekülen in Wirklichkeit eingenommen wird. Der Bruchteil der Volumeinheit ist nach O. E. MEYER $= \frac{b}{4\sqrt{2}}$, wo b das Covolum der Gleichung von VAN DER WAALS ausdrückt. Es ergiebt sich also die Molekularrefraktion: $MR = \frac{M}{d} \cdot \frac{b}{4\sqrt{2}}$, oder, da $\frac{M}{d}$ für die Gase $=$ 28,87 $\times$ 773 ist:

$$MR = \frac{28{,}87 \times 773 \times b}{4\sqrt{2}}.$$

Andererseits ist der kritische Koeffizient $K = \frac{273 + \vartheta}{\pi} = \frac{8}{3} \times 273 \times b$, wenn das kritische Volum gleich dem Dreifachen des Covolums ist.

Daraus ergiebt sich: $\frac{MR}{K} = \frac{28{,}87 \times 773}{4\sqrt{2} \times 8 \times 273} = 1{,}806$, also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Werte von GUYE. Wäre, wie VAN DER WAALS annimmt, $\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{b}{4}$, so würde sich für $\frac{MR}{K}$ der Wert 1,3 ergeben. (An. [6.] 352—55. November 1892.) BODLÄNDER.

S. U. Pickering, *Über die Brechungsindizes und magnetischen Drehungen von Schwefelsäurelösungen.* Die Werte der Brechungsindizes, die VAN DER WILLINGEN für H_2SO_4-Lsgg. erhalten hat, zeigen bei Kurvenzeichnung und Untersuchung mit Hilfe des biegsamen Lineals deutliche Knicke bei 84,5% (dem Monohydrat), bei 57,7% dem Tetrahydrat und bei 24—30%. Die beiden ersten Unstetigkeitsstellen zeigen sich auch bei gleicher Betrachtung der Werte des magnetischen Drehungsvermögens, und alle drei bei Prüfung anderer Eigenschaften. Die experimentellen Zahlen waren nicht zahlreich genug, um mehr als diese drei Knicke festzustellen, diese stimmen aber mit den deutlichsten Knicken überein, die man aus den Werten der D. erhält, da auch die Molekularvolume der von PERKIN untersuchten Lsgg. dieselben Knicke bei 83,5, 60 und ca. 30% ergaben.

In der Diskussion hob RAMSAY hervor, daſs die Manipulation mit dem biegsamen Lineal nicht zuverlässig sei, da sich zeigen läſst, daſs auch die Werte von p der Fundamentalgleichung von VAN DER WAALS: $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ bei geeigneten Werten der variablen sich in einer Kurve darstellen, aus der plötzliche Krümmungswechsel ersehen werden können. Die Existenz der Knicke bestreitet RAMSAY und meint, es wäre ebenso leicht nachzuweisen, daſs alle Kurven Parabeln oder Kreise seien, als daſs sie Knicke haben. WALKER weist darauf hin, daſs das Leitungsvermögen nicht nur von der Dissociation, sondern auch von der Geschwindigkeit der Ionen abhänge, die ihrerseits durch die Zähigkeit der Lsgg. beeinfluſst werde. Die Dissociationskurven PERKIN's entsprechen deshalb nicht den wirklichen Werten der Dissociation bei den konzentrierten sehr zähen Lsgg. Die groſse Zunahme des Leitungsvermögens bei Temperaturerhöhung ist fast ausschlieſslich auf die vermehrte Geschwindigkeit der Ionen zurückzuführen und nicht auf einen Wechsel in der Dissociation. Deshalb ist die Folgerung PERKIN's (**93**. I. 5), daſs die Änderung des magnetischen Drehungsvermögens mit Temperatur und Konzentration der Dissociationstheorie widerspreche, falsch. — PICKERING giebt an, schon früher festgestellt zu haben, daſs das biegsame Lineal sich nicht bei allen Kurven anwenden lasse. (LChS. [17/11.* 92.]; ChN. **66**. 277. 2/12. 92.) BODLÄNDER.

G. Wyrouboff, *Rotationsvermögen der Lösungen.* Das Rotationsvermögen von Verbb., deren krystallinische Symmetrie durch Auflösung zerstört worden ist, gehört noch zu den wenig aufgeklärten Erscheinungen. Wir wissen nichts über ihren Zustand in der Lsg., ob sie sich hier in Form von Teilchen finden, die mit einer gewissen Symmetrie begabt sind, oder ob sie im Zustande chemischer Moleküle sich befinden, oder endlich, ob sie in ihre Elemente dissociiert sind. Das Strychnin ist z. B. stark linksdrehend $[\alpha]_j = -132°$. Verbindet sich dasselbe mit Schwefelsäure zu einem neutralen Salze, so erhält man für dasselbe im wasserfreien Zustande nur noch $[\alpha]_j = -30{,}5°$. Die Stereochemie erklärt diese Verminderung der optischen Aktivität durch die Annahme, daſs in dem Mol. des Strychnins die Atome oder Atomgruppen ungleich in bezug auf eine Symmetrieebene verteilt sind. Wenn nun die Schwefelsäure sich an die am wenigsten belastete Seite bindet, so bringt sie das System dem Gleichgewicht näher und vermindert die optische Aktivität. Wenn diese Erklärung richtig ist, so muſs die Aktivität noch mehr sinken, wenn das Mol. H_2SO_4

durch ein schwereres, z. B. durch H_2SeO_4 ersetzt wird. Das Sulfat und Selenist des Strychnins bilden zwei isomorphe Hydrate, für welche die Beobachtungen ergeben:

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SO_4.6H_2O$ $[\alpha]_j = -27{,}4°$
$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SeO_4.6H_2O$ $= -26{,}9°$
$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SO_4.5H_2O$ $= -15{,}6°$
$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SeO_4.5H_2O$ $= -17{,}2°$

Dasselbe gilt für das Cinchonin mit $[\alpha]_j = +234°$, dessen neutrale Sulfate und Seleniate dieselbe Krystallform und fast dieselben optischen Eigenschaften zeigen. Vf. fand in alkoh. Lsg. dieser Salze, wobei Krystallalkohol aufgenommen wird:

$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4.C_2H_6O$ $[\alpha]_j = +185{,}0°$
$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SeO_4.\ C_2H_6O$ $= +182{,}5°$

Eine neue Bestätigung findet man durch Unters. des dem Chinin isomeren Chinidins, das als Anhydrid folgende Drehung zeigt: In Äthylalkohol $[\alpha]_j = +268{,}6°$, in Methylalkohol $[\alpha]_j = +257{,}5°$. Dieser Unterschied durch die chemisch und optisch vollkommen inaktiven Lösungsmittel erklärt sich durch die Thatsache, daſs das Chinidin niemals als Anhydrid krystallisiert, sondern nach Mylius immer ein Mol. des A. aufnimmt, in dem es gel. wird, wobei unter einander absolut isomorphe Krystalle entstehen. Man muſs also die spezifische Drehung nicht auf das Chinidin beziehen, das in der alkoh. Lsg. nicht vorhanden ist, sondern auf das Chinidin mit einem Mol. A.

$C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_4O$ $[\alpha]_j = +\ 236{,}1°$
$C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_6O$ $+\ 235{,}3°$.

Der Einfluſs der Lösungsmittel erklärt sich somit auf die einfachste Weise. Alle diese Thatsachen lassen sich in die sehr einfache allgemeine Formel zusammenfassen: *Die geometrisch und optisch isomorphen Körper haben in Lsg. sehr nahe gleiche spezifische Drehungen.* Hieraus folgt: Das Rotationsvermögen der gel., sowie der krystallisierten Körper hängt von der Symmetrie der krystallinischen Anordnung ab. Das gel. Teilchen behält diese Anordnung, und es erfolgt keine Dissociation, noch weniger eine Trennung in elektrolytische Elemente, die man als Ionen bezeichnet. (Cr. **115**. 832—35. [14/11.* 92.].) Sachsse.

W. H. Perkin, *Die magnetische Drehung von Schwefelsäure und Salpetersäure und von ihren wässerigen Lösungen, sowie von Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumnitrat.* Der Vf. hat früher gezeigt, daſs die Molekulardrehungen der Fettsäuren und ihrer Ammonsalze durch die Ggw. von W. nicht merklich beeinfluſst werden, daſs dagegen die Drehung der H_2SO_4 bei geringen Verdünnungen schnell fällt, bei stärkeren etwas weniger rasch. Diese Prüfung wurde nur bis zu einer Mischung der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 3H_2O$ ausgedehnt. Salpetersäure verhielt sich in ähnlicher Weise.

Neuere Versuche, bei denen verdünntere Lagg. untersucht wurden, ergaben bei H_2SO_4 und Natriumsulfat bis zu Verdünnungen von 9% Säure oder 12% Salz herab keine Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der Drehung und der Dissociation. Beim Erwärmen auf etwa 90° nahm die Drehung der Lagg. ab, während sie nach der Dissociationstheorie hätte zunehmen müssen. Dagegen läſst sich aus den Resultaten folgern, daſs sich in den Lagg. das Hydrat H_4SO_5 bildet. Die Kurve für HNO_3 ist bis herab zu 33% Säure nahezu eine gerade Linie und krümmt sich dann etwas abwärts. Mit der aus der Dissociationstheorie gefolgerten Kurve steht die gefundene nicht im vollen Einklang, weicht aber nicht so sehr ab, wie die Kurve der H_2SO_4. — Die Zahlen lassen die Möglichkeit zu, daſs ein Hydrat H_3NO_4 in der Lsg. existiert. Ähnlich wie HNO_3 verhält sich ihr Lithiumsalz. Die Drehungen der

Halogenwasserstoffe nehmen bei geringen Verdünnungen sehr stark, bei gröfseren langsamer zu und werden zuletzt konstant, während sie nach der Dissociationstheorie beständig mit der Verdünnung zunehmen müssen. (LChS. [17/11.* 92.]; ChN. **66**. 277. 2/12. 92.) BODLÄNDER.

Raoult Pictet, *Allgemeine Methode der chemischen Synthese.* Als fundamentale Hypothese stellt Vf. an die Spitze, dafs alle physikalischen und chemischen Erscheinungen aus dem Konflikt zweier Anziehungen hervorgehen, der Anziehung der Materie zur Materie und der Anziehung der Materie zum Äther. Je nach den Entfernungen der Atome unter einander erhält die Anziehung zwischen der Materie den Namen Gravitation, Kohäsion und Affinität. Wir nehmen an, dafs die Atome in den Ä. eingetaucht und für diesen undurchdringbar sind, so dafs sie dem ARCHIMEDES'schen Prinzipe folgen, indem sie ihr Volum Ä. vordrängen. Die Anziehung der Materie zum Ä. folgt einem besonderen Gesetze, das von dem NEWTON'schen Gesetze verschieden ist. Wenn man jede chemische Erscheinung auf die Wirkung zweier Massenteilchen zurückführt, die auf der durch ihren Schwerpunkt gelegten Geraden aufeinander zufallen, so ergeben sich durch die beiden Anziehungen ausnahmslos auf dieser Geraden drei Gleichgewichtsstellungen, wo die Resultante der beiden Anziehungen gleich Null ist. Dieser Satz wird durch ein Diagramm erläutert und einzelne allgemeine Folgerungen daraus abgeleitet. (Cr. **115**. 708—12. [7/11.* 92.].) SACHSSE.

G. Guglielmo, *Dampfspannung der Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff.* Die DD. des Schwefels, wie sie aus den Verss. sich ergiebt, würde andeuten, dafs der Schwefel im Zustande der Lsg. ein aus 8—9 Atomen bestehendes Mol. hat. Verdünntere Lsgg. lassen auf ein Mol. von 8 Atomen schliefsen. Die Verss. mit Phosphor lassen schliefsen, dafs das Mol. desselben ebenso wie im Dampfzustande, so auch im Zustande der Lsg. in Schwefelkohlenstoff bei 0° aus vier Atomen besteht. Für konzentriertere Lsgg. scheint die Zahl der Atome, aus denen sich das Molekül zusammensetzt, zu wachsen. (RAL. [5.] **1**. 210—16. [18/9.* 92.].) SACHSSE.

S. U. Pickering, *Die Hydrattheorie der Lösungen. Einige Verbindungen der Alkylamine mit Wasser.* Gelegentlich der Unters. des Gefrierpunktes der Lsgg. von Aminen wurden 24 Hydrate isoliert. In Krystallen wurden die folgenden Hydrate erhalten:

$C_2H_5NH_2.5H_2O$	$C_2H_5NH_2.5{,}5H_2O$
$C_3H_7NH_2.5H_2O$	$C_4H_9NH_2.7H_2O$ (iso-)
$(C_2H_5)_2NH.5H_2O$	$(CH_3)_2NH.7H_2O$
$(C_3H_7)_2NH.5H_2O$	$C_3H_7NH_2.8H_2O$ (iso-)
$(CH_3)_2NH.H_2O$	$C_3H_7NH_2.8H_2O$
$(C_2H_5)_3N.2H_2O$	$(C_2H_5)_2NH.8H_2O$
$(CH_3)_3N.3H_2O$	$(CH_3)_3N.11H_2O$.

Knicke in den Kurven der Gefrierpunkte ergaben gleichfalls Hydrate, welche mit einer Ausnahme wirklich im krystallinischen Zustande bei irgend einem Amin aufgefunden wurden. Das niedrigste isolierte Hydrat enthielt $^1/_2H_2O$, das höchste $11H_2O$. Die Gefrierpunkte der Hydrate variierten von +5 bis —71°. Bei den Aminen und den Hydraten, welche gleich viel W. enthalten, scheint E. zu fallen wenn der Kohlenstoffgehalt des Alkyls steigt, und zu steigen, wenn die Zahl der Radikale im Amin steigt.

In der Diskussion erwähnt THORPE, dafs GUTHRIE gezeigt hat, dafs eine Lsg. von Trimethylamin in W. mit einem Gehalt von 15—50% des Amins beim Erwärmen auf 18,4° sich trübt, beim Abkühlen wieder klar wird, beim Erwärmen sich wieder

trübt und so fort. Verss. von THORPE ergeben nun, daſs der Übergangspunkt von 18,4°, bei welchem sich das Amin aus der Lsg. abscheidet, durch Druck erhöht wird, und daſs diese Erscheinung vollständig umkehrbar ist. (LChS. [17/11*. 92.]; ChN. **66**. 277—78. 2/12. 92.) BODLÄNDER.

Hermann Fritz, *Die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen.* Das Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten für Belastung, E, und durch Wärme, α, ist für die meisten Metalle sehr nahe proportional der Entfernung der Atome von einander, R, u. diese der Quadratwurzel aus der Dichte, Δ, durch die absolute Festigkeit, K. Also:

$$\frac{E}{\alpha} = 10R = 10\sqrt{\frac{\Delta}{K}}.$$

Theoretisch folgert der Vf. den zweiten Teil dieses Satzes aus der Annahme, daſs die Massenanziehung der kleinsten Teile der Körper auf einander der absoluten Festigkeit proportional ist, und daſs ferner die Masse in jedem Falle der Dichte proportional ist. Die obige Gleichung wird bei den meisten Metallen mit grober Annäherung bestätigt; beim Zink und beim Aluminium aber sind die Abweichungen erheblich. Die Werte von R, welche sich aus den Festigkeitsverhältnissen ableiten lassen, entsprechen den aus dem Atomvolum abgeleiteten Werten. Ferner ergeben sich aus den theoretischen Folgerungen und Berechnungen von empirisch gefundenen Zahlen eine groſse Anzahl von Sätzen, die der Vf. als bewiesen ansieht, wenn auch nur eine ganz allgemeine Ähnlichkeit der Reihenfolge der Metalle in den Reihen, die der Theorie und der Erfahrung entsprechen, dargethan ist. Solche Sätze sind: Das Produkt aus den dritten Potenzen der Atom- und relativen Wärme ist gleich dem Quotienten aus der Schmelztemperatur und der relativen Wärme durch das Atomvolum. In den körperlichen Gebilden stehen sich die Kohäsions- und Wärmewirkungen entgegen, wie bei der Bewegung der Weltkörper Zentrifugal- und Zentripetalkraft. Das Prod. aus dem Atomvolum und der dritten Potenz der Atomwärme ist gleich der absoluten Schmelztemperatur dividiert durch das Quadrat der relativen Wärme (spez. Wärme bei gleichem Volum).

Der Vf. stellt sich die Moleküle vor als bestehend aus einem Kern u. mehreren Hüllen, die ihrerseits in Atome und Atomgruppen zerfallen. Die Wärmewirkung entfernt die Kerne und Hüllen von einander, wodurch die Hüllen der einzelnen Moleküle sich nähern und miteinander in Wechselwirkung treten können unter Bildung neuer Körper oder allotroper Modifikation. Die Form der Hüllen u. Kerne ist entweder kugelförmig, und solche Moleküle setzen reguläre Krystalle zusammen, oder besitzt die Form der Rotationsellipsoide, wie bei den quadratischen Krystallen etc. Auch über die Form der Moleküle stereoisomerer Verbb. macht der Vf. bestimmte Annahmen. — In einem Anhange giebt der Vf. eine tabellarische Übersicht der Atomgewichte, Dichten, spez. Wärmen bei 15—20°, Atomvolume, Atomwärmen, relativen Wärmen, Schmelztemperaturen, Zugfestigkeiten, Elastizitätskoeffizienten und Wärmeausdehnungskoeffizienten der Elemente. (MCh. **13**. 743—833. [17/6.* 92.]. Zürich. Polytechnikum.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Verbrennungswärme des Camphers.* Nach den Bestimmungen von LOUGUININE giebt der Rechtscampher 1404,2 Cal., der Linkscampher 1416,0 Cal. u. der inaktive Campher 1415,4 Cal. STOHMANN hat nach einer Mitteilung an den Vf. für den Rechtscampher 1414,3 Cal. erhalten. Vf. hat nun eine Reihe von Verss. von drei verschiedenen Personen ausführen lassen, wobei, auf konstanten Druck bezogen, erhalten wurde von MATIGNON 1414,2 Cal., von TUSSILLY 1413,5 Cal. u. von ALADERN 1413,3 Cal. Das allgemeine Mittel, 1413,7 Cal., weicht kaum von der STOHMANN'schen Angabe ab. Bei konstantem Volum hat man für 1 g 9288,2 statt

9225,1 Cal. Die auf den Campher bezüglichen Zahlen sind wichtig, weil diese Substanz bei manchen Bestimmungen als Hilfsmittel angewandt wird. Vf. will später eine Umrechnung der bei solchen Bestimmungen erhaltenen Resultate auf Grund der neueren Zahlen geben. (Cr. **115**. 762—63. [14/11.* 92.].) SACHSSE.

Alexander Johnstone, *Ein einfaches chemisches Experiment.* Um die Absorption des Sauerstoffs der Luft durch *Pyrogallussäure* zu demonstrieren, l. man die feste Säure in etwas W. und bringt darüber etwas CO_2-Gas, welches die Luft über der Fl. verdrängt und bewirkt, dafs, wenn man Kalilauge zufügt, die Leg. farblos bleibt. Wenn man dann Luft zuleitet, tritt sofort Dunkelfärbung ein. Man kann auch die CO_2-Atmosphäre über der Fl. stehen lassen und durch die allmählich eintretende Schwärzung der Fl. die Diffusion des Sauerstoffs nachweisen. (ChN. **66**. 271. 2/12. 92.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

H. Puchner, *Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre.* Aus zahlreichen (ca. 1700) Einzelbestimmungen, welche Vf. in und um München vornahm, ergiebt sich für den CO_2-Gehalt der Luft folgendes Bild. In und über (55 m) der Stadt ist die Luft im Winter CO_2-reicher als im Sommer, in der Stadt nachts ärmer als am Tage. Im Winter ist die höhere, im Sommer die tiefere Luftschicht CO_2-reicher. Für die Vorstadtluft gilt im allgemeinen das gleiche, nur ist sie durchweg etwas ärmer an CO_2. Für beide schwankt der Gehalt daran zwischen 2—7‰. Die Freilandluft ist ärmer, die Waldluft wieder reicher an CO_2. Bei letzterer sind im Sommer die tieferen Schichten die reichsten. Über fliefsendem W. nimmt der CO_2-Gehalt in trockenen Nächten ab, ebenso bei stehenden Gewässern; am Tage ist er hier direkt über dem Spiegel meist gröfser als in der Höhe. Im allgemeinen ist der CO_2-Gehalt der Luft nach Zeit und Ort ziemlich grofsen Schwankungen unterworfen, meist von 2—5,5‰ des Volums, vereinzelt war er unter 0,5‰ und stieg bis 15, ja selbst 32‰. (FAgr. 1892. 296; NRd. **7**. 627.) MUHLERT.

Julius Thilo, *Die Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Konzentration und der Schwefelgehalt der gefrorenen und ungefrorenen Teile.* Die Gefrierpunkte von Schwefelsäure verschiedener Konzentration bilden eine aufserordentlich unregelmäfsige Kurve. Von denselben seien einige hier in folgender Tabelle herausgegriffen:

Formel	% H_2SO_4	Gefrierpunkt	Formel	% H_2SO_4	Gefrierpunkt
H_2SO_4	100	+10,5	$H_2SO_4 + 2H_2O$	73,08	—70
	95,2	—24,5	„ $4H_2O$	57,65	—40
	88,88	—55	„ $10H_2O$	35,25	—88
$H_2SO_4 + H_2O$	84,48	+ 3,5	„ $14H_2O$	28,00	—40
	83,04	+ 8	„ $20H_2O$	21,40	—17
	80,09	+ 1,5	„ $50H_2O$	9,82	—3,5
	77,2	—14	„ $75H_2O$	6,77	0
			„ $300H_2O$	1,78	+4,5
			„ $400H_2O$	1,34	+1
			„ $1000H_2O$	0,54	—0,5

Der H_2SO_4-Gehalt des gefrorenen und flüssigen Teiles ist ungefähr an den Punkten, wo die Gefrierpunktskurve ihr Maximum oder Minimum erreicht, gleich. Sonst ist im allgemeinen der flüssige Teil reicher an H_2SO_4, und zwar umsomehr, als die Originalschwefelsäure verdünnter und die Temperatur, bei der die Trennung erfolgte, niedriger war. (ChZ. **16**. 1688—89. Lab. RAOULT PICTET.) MUHLERT.

Charles A. Cameron, *Über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Selendioxyd.* Leitet man Phosphorwasserstoffgas in eine alkoh. Lsg. von Selendioxyd, so wird das Gas vollständig absorbiert unter Entstehung eines hellgelben Nd., der Phosphor und Selen enthält. Da sich der Nd. schnell unter Ausscheidung von rotem Selen zersetzt, ließ sich die quantitative Bestimmung der Zus. desselben nicht durchführen. Nur ein gewisser Teil des Selens wurde durch den Phosphorwasserstoff niedergeschlagen in Mengen, die von der Temperatur und der Geschwindigkeit des Gasstromes abhängen, der größere Teil des Selens blieb in Form von Äthylselenid, $(C_2H_5)_2Se$, gel. (Royal Dublin Soc. [16/11*. 92.]; ChN. **66**. 271. 2/12. 92.) BODL.

H. N. Warren, *Über die Verflüssigung von Gasen durch Elektrizität.* In den einen Schenkel eines starken, rechtwinkelig gebogenen Verbrennungsrohres sind Platinelektroden eingeschmolzen und mit konz. wss. HCl bedeckt. In dem Scheitel des Rohres befindet sich ein mit konz. H_2SO_4 getränkter Asbestpfropf; der andere Schenkel ist zugeschmolzen und taucht in eine Kältemischung. Durch Elektrolyse wird HCl zersetzt, H und Cl gehen in den zweiten Schenkel und werden durch die H_2SO_4 getrocknet. Im zweiten Schenkel vereinigen sich die Gase teilweise wieder zu HCl, die sich infolge des starken Druckes und der niedrigen Temperatur verflüssigt. Da noch freies Chlor zugegen ist, so hat die Fl. eine tiefgelbe Farbe, und es bilden sich zuweilen in ihr Krystalle. Entfernt man die Kältemischung, so geht der flüssige Chlorwasserstoff wieder in die wss. Lsg. zurück, und der Vers. kann daher mit demselben Rohr beliebig oft wiederholt werden. (ChN. **66**. 235—36. 11/11. 92.) BODL.

T. E. Thorpe und **Walter Kirman**, *Fluosulfonsäure.* Die Verb. wurde erhalten, als ein geringer Überschuß von Fluorwasserstoff durch ein Platinrohr in ein mit einer gewogenen Menge SO_3 beschicktes Platingefäß geleitet wurde, wobei das Rohr und das Gefäß durch eine Kältemischung aus Eis und Chlorcalcium gekühlt wurden. Der Überschuß des Fluorwasserstoffs wurde durch einen CO_2-Strom entfernt, der durch die auf 25—35° erwärmte Fl. geleitet wurde. Die Rk. erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. *Fluosulfonsäure*, $HFSO_3$, ist eine dünne, farblose Fl., die unter geringer Zers. (wahrscheinlich in F_2SO_2 und H_2SO_4) bei 162,6° siedet, während Chlorsulfonsäure bei 155,3° siedet. Die Fl. hat nur geringe Einw. auf die trockene Haut und fühlt sich fettig an, ohne Blasen zu ziehen. — In der Diskussion hob ARMSTRONG hervor, daß atomistische Verbb. des Fluors einen niedrigeren K. haben, als die entsprechenden Chlorverbb. Der höhere K. von Fluosulfonsäure gegenüber der Chlorsulfonsäure deutet an, daß letztere eine Molekularverb. ist. Dem Vf. ist es nicht gelungen, nach MOISSAN's Vorschriften Fluor darzustellen. (JCh. **61**. 921—25. [17/11.* 92.]; ChN. **66**. 276—77. 2/12. 92.) BODLÄNDER.

L. Marchlewski, *Über den Ursprung der verschiedenen Farben der Salpetersäure.* Der Vf. wendet sich gegen die Kritik, welcher VELEY (**92**. II. 962) die Arbeiten des Vfs. (**92**. II. 282) unterzogen hat. VELEY habe die Untersuchungsmethoden des Vfs. beanstandet, ohne mehr als die erste einleitende Mitteilung des Vfs. zu kennen. (ChN. **66**. 271—73. 2/12. 92. Manchester.) BODLÄNDER.

Emily Aston und **William Ramsay**, *Das Atomgewicht des Bors.* Die Best. aus dem Wassergehalt des krystallisierten Borax ergab die Zahl 10,921 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}01$. Zwei fernere Bestimmungsreihen wurden angestellt, indem das wasserfreie Natriumborat durch Dest. mit HCl u. Methylalkohol in Borchlorid und dieses in Natriumchlorid übergeführt wurde. Die erste Reihe, in der über 20 g zur Verwendung gelangten, ergab die Zahl 10,942, die zweite Reihe, bei der über 23 g verwendet wurden, 10,966. Letztere Zahl ist die wahrscheinlichste. Den abweichenden Wert von ABRAHALL, 10,825 (**92**. I. 880), erklären die Vff. dadurch, daß dessen Borbromid vielleicht mit HBr, welches in Form der Verb. BBr_3.

HBr zugegen war, verunreinigt gewesen ist. (LChS. [17/11.* 92.]; ChN. **66**. 278. 2/12. 92.) BODLÄNDER.

T. E. Thorpe und **George H. Perry**, *Notiz über die Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs die Rk. nach der Gleichung verläuft:

$$3KClO_3 + J_2 = KClO_4 + KCl + KJO_3 + JCl + O_2.$$

Die Vff. finden aber, dafs zuerst hauptsächlich ein einfacher Ersatz des Chlors durch das Jod erfolgt:

$$2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl.$$

Wird die Erwärmung des Gemisches vorsichtig vorgenommen, so kann man fast das gesamte Chlorat in Jodat unter Entwicklung der äquivalenten Menge Chlor verwandeln. (JCh. **61**. 925—26. [17/11.* 92.]; ChN. **66**. 277. 2/12. 92.) BODLÄNDER.

A. Werner, *Basisches Calciumnitrat.* (An. [6.] **27**. 570—73. — C. **92**. II. 393.) ARENDT.

Organische Chemie.

Ernst Edv. Sundwik, *Psyllostearylalkohol, ein neuer Fettalkohol im Tierreiche.* Die auf Erlen nistende Larve der Blattlaus, Psylla Alni, hat auf der Rückenseite eine Menge Drüsen, welche einen weifsen Stoff secernieren. Die Tiere sind dann einem Stachelschweine nicht unähnlich, weil der Stoff wie eine Borste über jeder Drüse, die ihn erzeugt, stehen bleibt. In der zoologischen Litteratur findet man diesen Stoff als Fett oder Wachs bezeichnet. Derselbe ist in h. Ä. und k. Chlf. unl., l. sich dagegen in h. Chlf. Die an der Luft getrockneten Insekten wurden daher zunächst mit h. Ä. zur Entfernung des Fettes ausgezogen und dann mit h. Chlf. behandelt. Beim Abkühlen des Chlf. schied sich die Substanz fast rein ab. Die erhaltene M. bestand aus verfilzten, sehr schön seidenglänzenden, feinen und biegsamen Nadeln, die bei 95—96° schm. und sich aufser in h. Chlf. auch in Essigsäureanhydrid leicht l. Cholesterinreaktion giebt der Stoff nicht, beim Erhitzen mit Kalilauge und mit Essigsäureanhydrid erfolgt keine Veränderung. Die Analyse ergab $C_{28}H_{56}O$. Beim Erhitzen der Substanz mit Bromwasserstoff erhielt man einen bei 85—87° schm. Körper $C_{28}H_{55}Br$. Man hat es also in der ursprünglichen Substanz mit einem einwertigen A., $C_{28}H_{55}.OH$, zu thun, den Vf. Psyllostearylalkohol nennt. (Z. **17**. 425—30. 17/11. 92. Helsingfors, physiol. chem. Lab.) SACHSSE.

E. Gérard, *Über einige neue Verbindungen der Daturinsäure.* An. [6.] **27**. 540—66. C. **92**. I. 305). ARENDT.

Henry P. Talbot, *Ein Verzeichnis der Litteratur über Angelika- und Tiglinsäure von 1842—1892.* Von den beiden nach WISLICENUS raumisomeren Säuren wurde die Angelikasäure 1842 durch BUCHNER aus den Wurzeln von Angelica archangelica isoliert. Die Tiglinsäure wurde 1865 durch FRANKLAND und DUPPA zuerst dargestellt und unter dem Namen Methylcrotonsäure beschrieben. Der Name Tiglinsäure taucht erst 1870 auf und wurde von GEUTHER und FRIEDRICH einer mit der Methylkrotonsäure identischen Verb. gegeben, die aus Crotonöl gewonnen worden war. Die von WISLICENUS angenommene Struktur ist die einzige, welche mit keiner Beobachtung im Widerspruch steht. — In dem Litteraturverzeichnis sind zuerst in alphabetischer Reihenfolge der Autoren 101 Arbeiten aufgeführt. Es folgt eine Zusammenstellung der einzelnen Abhandlungen nach ihrem Inhalt unter den Rubriken: Darst. der Säuren aus natürlichen Prodd., in welchen sie enthalten sind, synthetische Darst., Einw. von Brom, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, unterchloriger Säure, nascierendem Wasserstoff, Ätzkali, Kaliumpermanganat, Alkalisulfiten, Umwandlung von Angelika- in Tiglinsäure, krystallographische Messungen, Bestimmung der Affinitäts-

konstanten, theoretische Betrachtungen über die Konstitution der Säuren. (Technology Quarterly **5**. Nr. 1 und 2. April und Juli 1892; Sep. vom Vf.) BODLÄNDER.

Torquato Gigli, *Über die Zersetzung der Oxalsäurelösungen.* BIZIO hatte bereits in den Jahren 1870 u. 1883 beobachtet, dafs wss. Oxalsäurelsg. nach und nach ihre Acidität verliert, und erklärte diese Veränderung als eine einfache Oxydation: $(COOH)_2 + O = H_2O + 2CO_2$. Konz. Lsgg. waren der Zers. weit weniger ausgesetzt als verd., die z. B. weniger als 0,5 g im Liter enthielten. Nach den Unters. von FLEURY aus dem Jahre 1883 schreitet die Zers. nur sehr langsam fort und wird durch das Auftreten von Mycodermen in den Lsgg. bedingt. — Entgegen der Annahme BIZIO's fand Vf. in zers. wss. Oxalsäurelsgg. (0,315—6,3 g im Liter keine CO_2. Wurden diese Lsgg. in nicht völlig gefüllten Flaschen dem direkten Tageslicht oder dem Halbdunkel ausgesetzt, so trat in allen Fällen Abnahme der Acidität und Entwicklung von Pilzmycelien auf. In halbgefüllten Flaschen mit Lsgg. von 0,63—1,20 g im Liter, die sterilisiert und mit Baumwollpfropfen geschlossen wurden, blieben die Lsgg. unbegrenzt haltbar. Ebenso haltbar erwiesen sich auch nicht aufgekochte Lsgg. von N.-Oxalsäure (63 g im Liter.) — Eine Lsg. von 1,197 g im Liter verlor nach 20tägiger direkter Belichtung im Juli ohne Pilzbildung ihre Acidität und gab mit Kalkwasser keine Trübung; in einer im Halbdunkel aufbewahrten gleich konz. Lsg. verschwand die Acidität erst nach 80 Tagen, wobei sich Schimmel zeigt. Wurde eine gleiche Lsg. im Dunkeln aufbewahrt, so traten beide Erscheinungen langsamer ein, noch mehr Zeit erforderte aber zur Zers. und Pilzbildung eine im zerstreuten Licht aufbewahrte Lsg. gleicher Stärke. Endlich wurden noch 3 Verss. mit einer Lsg. von 1,26 g im Liter angestellt in je $^3/_4$ gefüllten Flaschen. Die beiden ersten Lsgg. wurden sterilisiert und in einem durch Baumwolle filtrierten Luftstrome erkalten gelassen; die dritte Lsg. wurde nur sterilisiert und mit Baumwolle verschlossen. Die erste und die dritte Lsg. wurden dem direkten Sonnenlicht exponiert: nach dreizehn Septembertagen enthielt die dritte Lsg. nur noch 0,189 g, die erste noch 0,315 g Säure, nach 44 Tagen war in beiden die Säure völlig verschwunden. Die zweite, im Schatten aufbewahrte Lsg. blieb völlig unverändert. — Aus den Unterss. Vfs. geht hervor, dafs 1. Pilze wie direkte Belichtung die Zers. der wss. Oxalsäure veranlassen; 2. für die Schimmelbildung das Halbdunkel am günstigsten ist; 3. direktes Licht am schnellsten Zers. bewirkt; 4. dem O wahrscheinlich eine zers. Wirkung nicht zugeschrieben werden kann; 5. dafs die mutmafslich entstandene CO_2 vielleicht durch Pilze verbraucht werden oder abgedunstet ist (bei direkter Belichtung.) — Vielleicht wird die Oxalsäure unter Reduktion zers.: $(COOH)_2 = H_2O + O + 2CO$, ähnlich wie Salze der Edelmetalle, Ferrisalze und das Chlorophyll. (ApZ. **7**. 583—84. Ref. FLÜCKIGER. Pavia. Lab. f. pharm. Chem. d. Univ.) HEFELMANN.

A. Angeli u. **A. Chiussi**, *Über die Einwirkung von Jodsäure auf Lävulinsäure.* (Gz. **22**. 277—87. — C. **92**. II. 353.) ARENDT.

Carl Brunner, *Eine Synthese der Isoäpfelsäure.* Durch Behandlung einer Lsg. von Essigsäureanhydrid in trockenem Ä. mit Cyankalium und trockenem HCl-Gas in der Kälte wurde das Dicyanacetyl erhalten, identisch mit dem von HÜBNER u. KLEEMANN dargestellten Prod. Aus diesem wurde durch Behandeln mit rauchender HCl in der Kälte und darauf folgendes Kochen mit verd. Salzsäure, Essigsäure und *Isoäpfelsäure* erhalten, während bei der üblichen Behandlung mit Säuren oder Basen das dimolekulare Acetylcyanid sich in Essigsäure und Blausäure spaltet. Die Isoäpfelsäure wurde in Form des Bleisalzes gefällt und aus diesem durch H_2S frei gemacht. Sie ist ll. in W., A. und Ä., schmilzt bei 138° und erweicht schon vorher; gegen Oxydationsmittel ist die Säure ziemlich beständig. Das Silbersalz, $C_4H_4O_5Ag_2$, ist wasserfrei, das Bariumsalz hat zwei Moleküle W. Durch Bleiacetat fällt aus der Lösung der Säure ein Doppelsalz mit essigsaurem Blei. Beim F. zerfällt die Säure

in Kohlensäure und Milchsäure. Die Säure ist identisch mit der von SCHMÖGER aus Monobromisobernsteinsäure durch Einw. von Silberoxyd erhaltenen. (MCh. **13**. 834 bis 839 [21/7.* 92.] Prag. Lab. d. d. Univ.) BODLÄNDER.

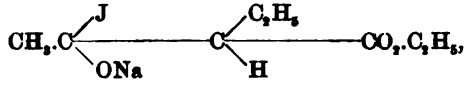
F. Anderlini und **Edoardo Borisi**, *Kondensation des Ameisen- und Bernsteinsäureäthers.* Beide Ä. reagieren in Ggw. von Na- oder K-Äthylat aufeinander, wie andere ähnliche Ä. und geben das Prod. $C_9H_{14}O_5$, Formylbernsteinsäureäther, eine farblose, etwas ölige Fl. von schwachem, angenehmem, aromatischem Geruch. Bei Behandlung des Ä. mit Hydroxylaminchlorhydrat und K-Carbonat in äquimolekularen Verhältnissen entsteht eine ölige Fl., die wahrscheinlich das entsprechende Oxim darstellt, das FEHLING'sche Leg. reduziert. Mit Eisenchlorid färbt sich der Formylbernsteinsäureäther intensiv violett, während das Reaktionsprod. mit Hydroxylamin mit Eisenchlorid gelbbraun wird und erst nach und nach an der Luft violette Färbung annimmt, wenn man die Fl. mit W. verd. Der Formylbernsteinsäureäther kann eine der folgenden Formeln haben:

$$COOC_2H_5—C(OH)=CH—CH_2—COOC_2H_5,$$
$$COOC_2H_5—CO—CH_2—CH_2—COOC_2H_5.$$

(RAL. [5.] **1**. 253—55. [2/10.* 92.].) SACHSSE.

Arthur Michael, *Über die Konstitution von Natriumacetessigester.* Das bei der Einw. von Chlorcarbensäure auf Natriumacetessigester entstehende Prod. wurde vom Vf. (**88**. 1202) als Carbäthoxylacetessigester, $CH_3.\overset{|}{C}O(CO_2.C_2H_5).\overset{|}{C}H.CO_2.C_2H_5$, erkannt; NEF giebt dagegen an (**92**. I. 20), dafs das bei der Rk. entstehende Prod. die Formel $CH_3.CO.C(CO_2.C_2H_5)_3$ besitze. Der Vf. hat deshalb die Untersuchungen von NEF wiederholt und gefunden, dafs dieselben vielfach fehlerhaft seien. Aufserdem hat der Vf. die Äthyl- u. Methylderivate der in seiner früheren Arbeit bechriebenen Verbb. untersucht.

In Betreff der Konstitution des Acetessigesters nimmt der Vf. an, dafs derselbe ein Ketoncarbonyl enthalten, dafs aber dessen Natriumverbindung die Konstitution $CH_3.\overset{|}{C}ONa.\overset{|}{C}H.CO_2.C_2H_5$ zukomme. Beim Ersatz von Na durch H kann die an ein ungesättigtes C-Atom der Fettreihe gebundene Hydroxylgruppe nicht bestehen u. die Verb. lagert sich deshalb wieder um. Die Alkylderivate des Acetessigesters haben nicht die nämliche Struktur wie die Metallderivate; sie entstehen aus diesen und Alkyljodiden unter vorgängiger Bildung eines Additionsprod. von der Formel:



welches sich unter Abspaltung von Jodnatrium in den Körper $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ verwandelt. Der Vf. erläutert an einer Reihe von Beispielen die Fruchtbarkeit der Annahme, dafs gewisse Vorgänge nicht als einfache Substituierungen betrachtet werden, sondern als eine Reihenfolge von Addition u. Abspaltung. Der Vf. verwirft die Begriffe der Tautomerie u. Desmotropie u. bezeichnet seine Auffassung von der verschiedenen Konstitution gewisser Verbb. und deren Metallderivate als *Merotropie.*

Das bei der Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigester entstehende Prod. wurde auf das sorgfältigste (auch nach der von NEF vorgeschlagenen, übrigens zwecklosen Methode) gereinigt; es ergaben die sorgfältigsten Analysen und Bestimmungen der DD. nach der HOFMANN'schen Methode für den Körper die Formel $CH_3.\overset{|}{C}O(CO_2.C_2H_5).\overset{|}{C}H.CO_2.C_2H_5$. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Carbäthoxylacetessigester entstand der Körper $C_6H_5.NH.NH.CO_2.C_2H_5$, F. 80—81°, eine nicht krystallisierte saure u. eine neutrale Substanz. Aus Acetylchlorid u. Natrium-

malonsäureester wurde *Acetmalonsäureester*, $CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$ erhalten; der Ester sd. bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zers., kann aber im Vakuum unzers. destilliert werden. Er besitzt stark saure Eigenschaften u. löst sich schon in wss. Alkalicarbonatlsg. unter Bildung der Verb. $CH_3.CONa.C(CO_2.C_2H_5)_2$. Mit Phenylhydrazinchlorid giebt der Ester das bei 119—121° sd. Hydrazon, $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH.CO_2.C_2H_5$. Neben dem Acetmalonsäureester entsteht der *Diacetmalonsäureester* $(CH_3CO)_2 : C : (CO_2.C_2H_5)_2$, der sich bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren läßt, aber unter 17 mm Druck bei 156° sd. Freies Phenylhydrazin greift den Ä. unter Bildung von *β-Acetylphenylhydrazid*, $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$, F. 127,5—128°, an. Der von CONRAD u. GUTHZEIT beschriebene *Methintricarbonsäureäther* wurde aus Chlorkohlensäureäther und Natriummalonsäureäther erhalten; derselbe ist aber nicht neutral, sondern löst sich leicht, selbst in wss. Lsgg. von Alkalicarbonaten auf. Die Natriumverb. hat die Zus. $C(CO_2.C_2H_5)_2.C<^{OC_2H_5}_{ONa}$. *Acetäthylmalonsäureäther* bildet sich bei der Einw. von Acetylchlorid auf Natriumäthylmalonsäureäther. Der Körper ist ein farbloses Öl vom K_{20}. 137—137,5° und verhält sich gegen Alkalien neutral, wird aber bei längerer Berührung damit in Essigsäure und Äthylmalonsäure zerlegt. Freies Phenylhydrazin greift den Körper unter Bildung von Acetphenylhydrazid an. Natriumäthylat zersetzt den Äther unter Bildung von Essigäther und Äthylmalonsäureäther. Der isomere, aus Chlorkohlensäure und Natriumäthylacetessigester erhaltene *Carbäthoxyläthylacetessigester*, $CH_3.C(OCO_2.C_2H_5).C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$, farblose Fl., K_{20}. 146°, wird durch Natriumäthylat unter Bildung von Äthylacetessigäther, CO_2 und Kohlensäureäther zersetzt. Auch gegen freies Phenylhydrazin ist das Verhalten der beiden Isomeren verschieden; aus Carbäthoxylacetessigester entsteht der bei 81° schm. Körper $C_6H_5N_2HCO_2.C_2H_5$. Ganz analog wie die Äthylverbb. verhalten sich die isomeren *Acetmethylmalonsäureäther* und *Carbäthoxylmethylacetessigester*.

Propionylmalonsäureäther wurde aus Propionylchlorid und Natriummalonsäureäther erhalten; der Körper verhält sich gegen Alkalien wie eine Säure u. bildet die Natriumverb. $C_2H_5.C(ONa).C : (CO_2.C_2H_5)_2$.

Wenn die Ketonsäureäther eine andere Konstitution besitzen als ihre Metallderivate, so war zu erwarten, daß nur die ersteren direkt Hydrazone bilden, die letzteren, wenn überhaupt, nur unter Entstehung eines Additionsprod. mit Phenylhydrazin als Zwischenprod. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf *Natriumacetbernsteinsäureäther* in einer Lsg. in absol. A. entsteht der Körper $C_{12}H_{11}NaO_3N_2$, der sich in W. l. u. auf Zusatz von Essigsäure in die bei 175—177° schm. Verb. $C_{12}H_{12}O_3N_2$ übergeht. Die Rk. erfolgt wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$CH_3.C(ONa).C(CO_2.C_2H_5)(CH_2.CO_2.C_2H_5) + C_6H_5NH.NH_2 =$$
$$CH_3.C(ONa).C(CO)(CH_2—CO)>N.NH.C_6H_5 + 2C_2H_5OH.$$

$$CH_3.C(ONa).C(CO)(CH_2—CO)>N.NH.C_6H_5 + CH_3.CO_2H =$$
$$CH_3.CO.CH(CO)(CH_2.CO)>N.NH.C_6H_5 + CH_3.CO_2Na.$$

Da der freie Acetbernsteinsäureäther mit Phenylhydrazin sehr glatt sein Hydrazon bildet, so ist der verschiedene Verlauf der Einw. von Phenylhydrazin auf die Natriumverb. ein Beweis der Merotropie beider Substanzen. Die mehr saure Natur

des Acetsuccinhydrazanils gegenüber dem Hydrazon kann die Bildung ersteren Körpers in Ggw. von Natrium nicht erklären, da die Hydrazone in Ggw. von Natriumäthylat oder Natriumhydrat unbeständig sind und in die entsprechenden Pyrazolone übergehen, welche deutlich saure Eigenschaften besitzen.

Während nach KNORR die Hydrazone der Äther der Ketonsäuren erst bei höherer Temperatur in die *Pyrazolone* übergehen, gelang dem Vf. die Darstellung der letzteren sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Zuführung von Mineralsäuren zu dem Gemisch des einfachen oder alkylsubstituierten Acetessigesters mit mineralsaurem Phenylhydrazin. Diese Pyrazolonbildung in Ggw. von Mineralsäuren kann benutzt werden, um die Ggw. von Acetessigäther oder seiner Homologen nachzuweisen. Das *Hydrazon* des Acetessigesters, F. 50—51°, wurde krystallisiert dargestellt; die Eigenschaften desselben weichen in einigen Punkten von den von NEF beschriebenen ab. Das Hydrazon wird durch Mineralsäuren u. durch Alkalien leicht in Pyrazolon verwandelt; die Ursache ist in der Bildung von Salzen des Pyrazolons mit Alkalien und Säuren zu suchen u. liefert ein Beispiel der „Tendenz zur Neutralität", welche viele Rkk. der organischen Chemie beherrscht. Während *Ketone* mit mineralsauren Salzen des Phenylhydrazins nur schwer Hydrazine bilden, geben *Aldehyde* solche selbst bei Ggw. freier Säure, u. vielleicht bietet diese Rk. ein Mittel, Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden u. zu trennen.

Die Arbeit von NEF (**92**. I. 20) wird vom Vf. einer eingehenden Kritik unterzogen, und es werden in der Arbeit fehlerhafte Beobachtungen, falsche Analysen, unrichtige Schlüsse und mangelhafte Kenntnis der Litteratur an zahlreichen Stellen nachgewiesen.

Zur Erklärung der Rkk. des Acetessigesters u. seiner Derivate stellt der Vf. die Hypothese auf, dafs, wenn eine Verb. HX unter Abspaltung von W. auf eine Substanz einwirkt, die die Hydroxylgruppe enthält, die Rk. immer in zwei Phasen vor sich geht, deren erste in der Addition des reaktionsfähigsten Wasserstoffes der Verb. HX an den Carbonylsauerstoff und von X an den Carbonylkohlenstoff besteht: $CO + HX.C<^{OH}_{X}$. Darauf erfolgt Wasserabspaltung entweder innerhalb des Moleküls, oder unter Kondensation mehrerer Moleküle oder durch Einw. eines Reagens mit einem reaktionsfähigen H, das sich mit dem Hydroxyl des Additionsprod. verbindet. Zur Aufklärung einer grofsen Klasse von Rkk. entwickelt der Vf. ferner die „negativ-positive Hypothese". Tritt ein negatives organisches Radikal in eine organische Verb. an Stelle von Wasserstoff ein, so macht es die übrigen Atome negativer, als sie früher waren, u. diese „Negativierung" erstreckt sich zunächst auf die in α-Stellung befindlichen Atome und weniger auf die in β-Stellung. So sind im Äthan die H-Atome beider CH_3-Gruppen gleich stark positiv oder negativ; tritt eine Carboxylgruppe ein, so werden die an demselben C-Atom befindlichen H-Atome stärker negativ als die der unveränderten CH_3-Gruppe. Die Affinität jener H-Atome zum C wird stärker gelockert als die Affinität der H-Atome in der CH_3-Gruppe, u. dies erklärt die Einw. von Halogenen auf Propionsäure nach dem Gesetze von MARKOWNIKOFF und den Umstand, dafs bei Kondensationen die α-Wasserstoffatome in Rk. treten. Auch im Äthylen sind alle vier Wasserstoffatome gleich fest an C gebunden; wird ein Wasserstoffatom durch ein negatives Radikal, die Carboxylgruppe, ersetzt, so wird das α-C-Atom stärker negativ als das β-C-Atom, u. wenn eine Addition stattfindet, vereinigt sich der positive Bestandteil der Verb. mit dem schwächer negativen β-Kohlenstoff. Wird an Stelle des negativen Radikals ein positives, die Methylgruppe, in das Äthylen eingeführt, so erfolgt das Umgekehrte; das α-C-Atom wird stärker positiv als das β-C-Atom, und bei Addition von Halogenwasserstoffen zu Propylen vereinigt sich das negative Halogen mit dem α-Kohlenstoff, der positive Wasserstoff mit dem β-Kohlenstoff. Es werden also hierdurch die empirisch gefundenen Regeln rationell

erklärt. Wird ferner in die Akrylsäure an Stelle des α-Wasserstoffes noch eine Carboxylgruppe eingeführt, so wird diese ihren negativmachenden Einfluſs weniger auf das schon negative α-C-Atom ausüben können, als auf das positivere β-C-Atom. Ob die Einführung eines zweiten negativen Radikals die Additionsfähigkeit einer ungesättigten Verb. vermehrt oder vermindert, läſst sich nicht bestimmt voraussagen, da der Einfluſs auf die Verstärkung des negativen C-Atoms abhängt von der Negativität der substituierenden Gruppe u. der Gruppe, in die sie eintritt. Die Anwendung solcher Gesichtspunkte auf die Rkk. des Acetessigesters u. seiner Homologen gestattet, manche Verschiedenheiten zu erklären, die z. B. zwischen Acetessigester, Formylessigester u. Formylcampher bestehen, ohne daſs man gezwungen wäre, eine verschiedene Konstitution der drei Verbb. anzunehmen. Ebenso wird es möglich, sich eine Vorstellung zu machen, weshalb Jodäthyl u. Acetylchlorid anders mit Natriumacetessigester reagieren, als Chlorkohlensäureäther. (AmCh. **14**. 481—544. Nov. 1892. Bonchurch, Isle of Wight). BODLÄNDER.

William Johnstone, *Flüchtige Fettsäuren der Butter.* Die unl. flüchtigen Fettsäuren der Butter sollen aus einem Gemisch von 18,6% Pseudooleïnsäure mit 81,4% Myristinsäure bestehen. Dies Resultat wurde erhalten durch Destillation der Fettsäuren mit W., bis 110 ccm Destillat übergegangen waren, Best. der Jodzahl den unl. übergegangenen Säuren, nochmalige Destillation des Rückstandes der ersten Destillation mit neu zugefügtem W. u. Überführung der dabei destillierten Fettsäure in das Bariumsalz, Bestimmung des darin enthaltenen Bariums und Reindarstellung der Säure aus einer anderen Portion. F. der Säure, 53,2°, und der Silbergehalt des Silbersalzes bestätigen, daſs die Säure *Myristinsäure* ist. (Vgl. **91**. I. 530 u. KOEFVED **91**. II. 918.) (ChN. **66**. 188. 92.) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond, *Flüchtige Fettsäuren der Butter.* Der Vf. unterzieht die obigen Angaben von JOHNSTONE einer Kritik, aus der sich ergiebt, daſs die von JOHNSTONE erhaltene Myristinsäure gar nicht im Destillat enthalten gewesen sein kann, weil die Mengenverhältnisse der einzelnen Prodd., die JOHNSTONE erhalten haben will, nicht untereinander übereinstimmen. Man müſste annehmen, daſs JOHNSTONE Myristinsäure synthetisch bei seinen Operationen dargestellt hat. (ChN. **66**. 235. 11/11. 92.) BODLÄNDER.

Clemente Montemartini, *Reaktion zwischen Hydroxylaminsalzen und Nitriten.* Wenn salpetrige Säure und Hydroxylamin zusammentreffen, so erfolgt die bekannte Rk. von V. MEYER:

$$NH_2OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O.$$

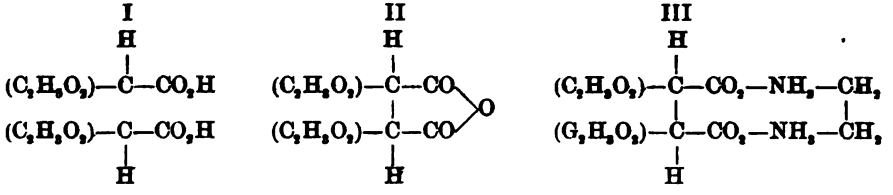
Die Rk. tritt sofort ein, wenn die Lsg. sauer und daher die salpetrige Säure frei ist. Wenn aber nicht allein das Hydroxylamin als Salz, sondern auch die salpetrige Säure mit einer Base verbunden ist, so tritt die Rk. z. B. zwischen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumnitrit:

$$NH_2OH.HCl + NaNO_2 = N_2O + NaCl + 2H_2O$$

so langsam ein, daſs man Messungen über den Verlauf anstellen kann. Vf. hat nun Untersuchungen angestellt über den Einfluſs, den die Konzentration, die Temperatur, die Ggw. fremder Salze u. die Veränderung der Base u. Säure, die mit der salpetrigen Säure u. dem Hydroxylamin verbunden, auf die Schnelligkeit der Rk. ausüben. (Gz. **22**. II. 304—25. 7/10. 92. Turin). SACHSSE.

Albert Colson, *Rotationsvermögen der Diaminsalze.* Die Diacetylweinsäure giebt mit Äthylendiamin gesättigt ein neutrales, ll. Salz, von dem 2,3 g in 20 ccm W. gelöst und bei einer Länge der Schicht von 0,2 m die Ablenkung —2° 56′ ergeben. Die Ablenkung des sauren Salzes beträgt unter denselben Verhältnissen u. für das-

selbe Gewicht Säure —3° 55′. Das neutrale Äthylendiamintartrat u. das saure Tartrat sind rechtsdrehend. Alle diese Salze drehen also nach derselben Seite wie die Säuren, aus denen sie entstanden sind, und bilden meist Ausnahmen zu den von GUYE angegebenen Regeln. Die Diacetylweinsäure (I) ist links- u. ihr Anhydrid (II) ist rechtsdrehend:



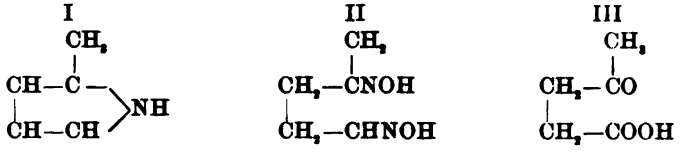
Nimmt man mit GUYE an, daſs die 4 At. H, C, C, H in einer Ebene liegen, die senkrecht zur Papierebene steht, so hat man bei der Säure links von dieser Ebene die M. $(C_2H_2O_2)_2$, die schwerer ist als die M. $(CO_2H)_2$ rechts, weshalb die Säure linksdrehend ist. In noch höherem Grade müſste das für das Anhydrid gelten, GUYE nimmt aber an, daſs die hier eintretende Anomalie durch die Existenz der geschlossenen Gruppe $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$ bedingt ist, welche die Stellung der Atome H, C, C, H verändert. In dem neutralen Äthylendiamintartrat hat man nun auch eine geschlossene Kette, u. trotzdem kehrt sich der Sinn der Drehung gegen die Weinsäure nicht um. In dem neutralen Diacetyltartrat ist nicht bloſs eine geschlossene Kette, sondern das Gewicht dieser Kette ist auch gröſser, und ihr Hebelarm nach dem Schema III gröſser als bei der M. auf der anderen Seite der Symmetrieebene, und trotzdem ist dieses Salz nicht rechtsdrehend wie das Anhydrid, sondern linksdrehend wie die Diacetylweinsäure. Was das saure Salz anlangt, das keine geschlossene Kette hat, so läſst sich leicht feststellen, daſs die M. C_2H_3O, die sich auf der linken Seite des asymmetrischen C-Atoms befindet, weniger schwer ist, als die M. auf der rechten Seite desselben Atoms, und trotzdem ist dieses Salz nicht rechtsdrehend.

Das Asymmetrieprod., das Vf. für molekulare Verbb., für gewisse Klassen von Salzen, für die Anhydride als mangelhaft gefunden hat, läſst sich nicht länger auf diese neue Klasse von Körpern anwenden. Vf. glaubt nicht mit LE BEL und GUYE, daſs man die Salzlsgg. bei Seite lassen muſs, denen übrigens der letztere 27% seiner Beispiele zur Stütze seiner Regel entlehnt. Es scheint im Gegenteil, daſs man diesen Punkt durch Ausdehnung eines Begriffs aufklären könnte, der der Ausdruck der Thatsachen selbst ist, und den man den Begriff der Konservierung des molekularen Typus nennen kann. Wenn ein aktiver Körper, ohne seine innere Natur zu ändern, direkt eine Reihe von Verbb. erzeugt, so teilt er diesen seine aktiven Eigenschaften mit. Deshalb sind alle Tartrate aktiv, weil sie aus einem aktiven Stamm hervorgehen, den sie wieder erzeugen können, oder weil sich der asymmetrische Typus der Weinsäure in ihren Derivaten erhält. (Cr. **115**. 729—31. [7/11. 92.*].) SACHSE.

C. Friedel, *Rotationsvermögen der Diaminsalze.* Vf. macht auf einen Irrtum aufmerksam, der in der Arbeit von COLSON (s. vorst. Ref.) vorkommt. COLSON legt GUYE eine Behauptung unter, die gerade das Gegenteil von dem ist, was die Stereochemie lehrt. Er nimmt an, daſs in der aktiven Weinsäure die vier Atome H, C, C, H in derselben Ebene liegen. Man kann sie in der inaktiven Säure sich so vorstellen, aber in der aktiven Säure, die keine Symmetrieebene hat nach den Anschauungen von PASTEUR und nach der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffes liegen sie nicht in derselben Ebene, noch weniger in einer Symmetrieebene. Erörterungen auf dieser Grundlage sind nicht haltbar. Übrigens ist die Ebene, die COLSON als Symmetrieebene annimmt, nicht einmal eine solche in der inaktiven Weinsäure, sondern senk-

recht zu der einzigen Symmetrieebene, die in dem Mol. existiert. (Cr. **115**. 763. [14/11. 92.*].) SACHSSE.

Carlo Umberto Zanetti, *Konstitution der Homopyrrole.* Vf. liefs nach der Vorschrift von DENNSTEDT (**91**. II. 797) ein Gemisch von Methylalkohol u. Pyrrol über erhitzten Zinkstaub gehen und erhielt ein Prod., das sich nach wiederholtem Destillieren in zwei Fraktionen scheiden liefs, von denen die eine zwischen 142—143°, die andere zwischen 148—150° sd. Der letztere Anteil bildet sich in gröfserer Menge. Druch Einw. von Hydroxylamin auf das zwischen 148—150° sd. c-Methylpyrrol erhält man das Dioxim $C_5H_3(NOH)_2$, das bei 73—74° schm. Bei Behandlung dieses Dioxims mit Kalihydrat entsteht eine Ketonsäure, die freilich ihrer geringen Menge wegen sich nicht reinigen und analysieren liefs, nach ihrem Verhalten mit Phenylhydrazin aber als solche erkannt wurde. Das Methylpyrrol (I), das mittels Umwandlung in ein Oxim (II) zu einer Ketonsäure (III) führt, kann das Alkoholradikal nur in α-Stellung enthalten,



sonst würde man die Bildung einer Methylbernsteinsäure erhalten, die mit Phenylhydrazin unter dieser Bedingung nicht reagieren könnte. Folglich ist das bei 73—74° schm. Oxim sehr wahrscheinlich das Dioxim des Lävulinsäurealdehyds. Das bei 142 bis 143° sd. Methylpyrrol giebt mit Hydroxylamin neben dem bei 73—74° schm. Oxim nur eine schwache Ausbeute von einem bei 159—160° schm. Oxim, das nicht näher untersucht werden konnte. Da aber das bei 148—150° sd. Prod. als α-Methylpyrrol erkannt wurde, mufs das niedriger sd. Prod. für β-Methylpyrrol angesehen werden. (Gz. **22**. II. 269—76. 7/10. 92. Bologna.) SACHSSE.

E. Schulze, *Die Kohlehydrate der Leguminosensamen.* Die Kohlehydrate, die Vf. in der vorliegenden Arbeit behandelt, das *β-Galaktan* und das *Paragalaktan*, sind schon früher (**90**. I. 160; **91**. II. 674) von ihm und seinen Mitarbeitern besprochen worden. Die damals gebliebenen Lücken sollen nunmehr ausgefüllt werden I. *β-Galaktan.* Die nach einer gegen früher etwas modifizierten Methode dargestellten Präparate besafsen doch die für das Galaktan früher angegebenen Eigenschaften und bildeten leicht zerreibliche, weifse, in W. sll. M., die sich vorderhand noch nicht in Krystallform überführen liefsen, obwohl gewisse Erscheinungen dafür sprechen, dafs das β-Galaktan kein kolloider Körper ist. Die Methoden, nach denen bei der Stachyose die Krystallisation gelang, waren hier ohne Erfolg. Aufser hierin liegt eine Verschiedenheit des β-Galaktans von der Stachyose darin, dafs beim Kochen einer wss. Galaktanlsg. mit Strontianhydrat eine Sr-Verb. dieses Kohlehydrats sich ausscheidet, was bei Stachyose nicht der Fall ist. Namentlich unterscheiden sich aber beide Kohlehydrate durch ihre Inversionsprodd. Während die Stachyose beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Galaktose, Traubenzucker und Fruchtzucker liefert, entstehen aus β-Galaktan zwar auch Galaktose und Fruchtzucker, nicht aber Traubenzucker. Zwar entsteht bei der Inversion des β-Galaktans neben Galaktose und Fruchtzucker mindestens noch eine Glykose, aber diese ist weder Traubenzucker, noch Arabinose, noch Xylose, noch Mannose. Das β-Galaktan ist ein Kohlehydrat von komplizierter Zus. Vielleicht ist es wie Raffinose und Stachyose eine Triose, doch ist es keineswegs ausgeschlossen, dafs bei seiner Inversion mehr als drei Glykosen sich bilden.

Bei dem Trocknen des β-Galaktans bei 115° scheint schon mehr als bloſses Hydratwasser zu entweichen. Eine Gewichtskonstanz läfst sich leicht erreichen, wenn

man das β-Galaktan im H-Strome bei 100° trocknet. Ein solches Präparat entspricht aber der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder einem Multiplum derselben. Die Formeln $C_{24}H_{44}O_{21}$ und $C_{36}H_{66}O_{33}$ können wohl bis auf weiteres als möglich bezeichnet werden. Dieselben gehen in $C_{24}H_{42}O_{21}.H_2O$ und $C_{36}H_{64}O_{32}.H_2O$ über, falls die in erwähnter Weise getrocknete Substanz noch ein Mol. Hydratwasser enthält. Auch für die spezifische Drehung des wasserfreien β-Galaktans berechnen sich natürlich andere Zahlen, wenn man nicht die bei 110—115° im Luftbade, sondern die bei 100° im H-Strome getrockneten Präparate als wasserfrei betrachtet. Es ergiebt sich dann $[\alpha]_D = +138°$.

Zur annähernden Bestimmung des β-Galaktangehaltes haben die Vff. den wss. Samenextrakt mit verd. HCl behandelt und dann durch FEHLING'sche Lsg. den Glykosegehalt bestimmt. Nachdem aber nachgewiesen ist, daſs sich unter den Inversionsprodd. auch Fruchtzucker findet, der gegen Säure nur eine geringe Widerstandsfähigkeit besitzt, muſs man die früheren Resultate für zu niedrig halten. Unter Berücksichtigung der leichten Zersetzbarkeit des Fruchtzuckers kann man in der Samentrockensubstanz der Lupinen 12,8% Galaktan annehmen. Diese Zahl erhöht sich aber auf 13,8%, wenn man das bei 100° im H-Strom getrocknete β-Galaktan als wasserfrei ansieht.

Der dem β-Galaktan beigelegte Name läſst dasselbe als einen dextrinartigen Stoff erscheinen. Nach dem Vorstehenden muſs das β-Galaktan aber vielmehr als ein der Raffinose und Stachyose verwandter Stoff angesehen werden, und es erscheint daher die Bezeichnung *Lupeose* als zweckmäſsiger.

II. *Paragalaktan.* Aus den früheren Arbeiten des Vfs. und seiner Mitarbeiter ist zu schlieſsen, daſs der als Paragalaktan bezeichnete Bestandteil der Samen von Lupinus luteus und anderen Leguminosensamen neben Galaktose noch eine Pentose liefert. Letztere scheint Arabinose zu sein. Es würde demnach sich empfehlen, den Namen in *Paragalaktoaraban* umzuwandeln. Die Widerstandsfähigkeit des Paragalaktans gegen verdünnte Säure und gegen Oxydationsmittel ist sehr gering. Es darf wohl behauptet werden, daſs diese Substanz gegen solche Agenzien kaum widerstandsfähiger ist als das Stärkemehl. (LVSt. **41**. 207—29. 92. Zürich. Agrikult.-Chem. Lab. d. Polytechn.). SACHSSE.

Hermann Jacobi, *Birotation und Hydrazonbildung bei einigen Zuckerarten.* Über die Ursache der Birotation giebt es drei Ansichten. 1. Nach DEBRUNFAUT, ERDMANN und BÉCHAMP existieren die aktiven Körper in zwei Modifikationen (krystallinisch u. amorph) mit verschiedenem Drehungsvermögen, u. geht die krystallin. in Lsg. in die amorphe über. 2. Es treten die einfachen chemischen Moleküle zu Molekülkomplexen zusammen. 3. Die drehenden Substanzen gehen mit dem Lösungsmittel Verbb. von anderem Drehungsvermögen als der ursprüngliche Körper ein. Mit W. entstehen hierbei Hydrate. — Für letztere Ansicht sprechen die Verss. des Vfs. Bei Prüfung der Glucose, Galaktose u. Rhamnose hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Birotation und der Bildung der Phenylhydrazone ergab sich, daſs der chemische Prozeſs beim frisch gel. Zucker stets rascher von statten geht, als nach längerem Stehen der wss. Lsg. — Die Hydratbildung könnte bei der Glucose und Galaktose an der Aldehydgruppe stattfinden, während bei der Rhamnose ein komplizierteres Hydrat anzunehmen ist. — Die Mittelwerte für das Drehungsvermögen der Phenylhydrazone ergaben sich folgendermaſsen: 1. *Glucosephenylhydraxon* (F. 113 bis 115°, rein weiſs, ll. in W.): $[\alpha]_D^{20}$ = Anfangsdrehung (nach 10 Minuten —15,3°; Enddrehung (nach 12—15 Stdn. konstant) —46,9°. — 2. *Galaktosephenylhydrazon* (Löslichkeit in k. W. ca. 1 : 50): $[\alpha]_D^{20} = -21,6°$; keine Birotation. — 3. *Rhamnosephenylhydrazon* (Löslichkeit in k. W. ca. 1 : 80): $[\alpha]_D^{20} = +54,2°$; keine Birotation. — Die Werte für das Drehungsvermögen der *Rhamnose*, $[\alpha]_D^{20}$, berechnet für wasserfreien Zucker, $C_6H_{12}O_5$, sind folgende:

Angewandte Substanz	Krystallisierte Rhamnose, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$		Amorphe, wasserfreie Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$	
Lösungsmittel	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol
Anfangsdrehung	−5,6°	−12,6°	+8,7°	+3,4°
Enddrehung	+9,2°	−10,0°	+8,7°	−9,0°

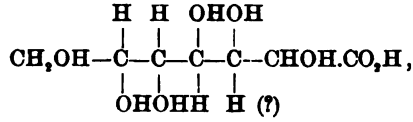
Die krystallisierte Rhamnose, $C_6H_{12}O_5.H_2O$, besitzt demnach im Gegensatz zum amorphen Anhydrid, $C_6H_{12}O_5$, oder dem blofs geschmolzenen Hydrat in wss. Lsg. Birotation; ihre Enddrehung ist aber gleich der unveränderlichen Drehung der beiden amorphen Modifikationen. In alkoh. Lsg. zeigt auch das amorphe Anhydrid Birotation, und ist die Enddrehung in beiden Fällen von jener in wss. Lsg. verschieden. Es entsteht hier wahrscheinlich ein Alkoholat des Zuckers. — Der Verlauf der Bildung der Phenylhydrazone wurde optisch verfolgt und die Zeit festgesetzt, welche zur Erreichung der für dieselben bekannten Drehungswerte nötig war. Traubenzucker (1,6628 g), sofort nach der Lsg. in W. mit Phenylhydrazin (1,6 g in 1,6 g 50%iger Essigsäure) versetzt, brauchte zur Hydrazonbildung 2 Stunden; blieb die Traubenzuckerlsg. aber vor der Mischung 24 Stunden stehen, so waren zur Hydrazonbildung 5 Stdn. 30 Min. nötig. Ähnliche Verhältnisse zeigten sich bei der Galaktose und bei der Rhamnose. (A. **272**. 170—82. 26/10. [31/8.] 92. Würzburg. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

W. Stanley Smith, *Über die optischen Isomeren der d-Mannoheptonsäure, d-Mannoheptose und des Perseïts.* Die Verss. des Vfs. bestätigen die Vermutung EMIL FISCHER's und F. W. PASSMORE's (**90**. II. 430), dafs sich aus der l-Mannose die optischen Antipoden der aus der natürlichen Mannose gewonnenen kohlenstoffreicheren Zucker darstellen lassen. Durch Kombination der Säure, des Zuckers und des siebenwertigen Alkohols der l-Reihe mit den bekannten d-Verbb. resultierten inaktive Produkte (racemisch oder mechanische Gemische), von welchen nur der i-Mannoheptit (inaktiver Perseït) wegen des erheblich höheren F. sicher racemisch ist. — Verbb.: 1. *l-Mannoheptonsäurelakton*, $C_7H_{12}O_7$ (F. 153—155°, sll. in W., wl. in absol. A.; fast unl. in Ä.; wss. Lsg. rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} = +75{,}15°$; Rk. neutral), erhalten durch Anlagerung von Blausäure an l-Mannose, Überführung der gebildeten l-Mannoheptonsäure in ihr *Bariumsalz* $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$ (wl. in h. W.; unl. in A.) und Behandeln des letzteren mit Schwefelsäure. — *Hydrazid* der *l-Mannoheptonsäure*, $C_7H_{13}O_7.N_2H_3.C_6H_5$ (F. 220° unter Zers.). — 2. *i-Mannoheptonsäure*, dargestellt durch Kombination der d- und l-Mannoheptonsäuren oder durch Anlagerung von Blausäure an die i-Mannose; verwandelt sich beim Abdampfen der wss. Lsg. in das *i-Lakton*, $C_7H_{12}O_7$ (F. gegen 85°, Nadeln aus W., reagiert neutral, schmeckt süfs). Kochen mit $CaCO_3$ führt letzteres in das *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca + H_2O$ (quadratische Prismen), Behandeln mit Phenylhydrazin und Essigsäure in das *Hydrazid*, $C_{13}H_{20}N_2O_7$ (F. gegen 225° unter Gasentw.; glänzende, mikr. Nadeln aus W.) über. — 3. *l-Mannoheptose*, nicht krystallinisch, nicht deutlich gärungsfähig, erhalten aus dem l-Heptonsäurelakton durch Behandeln der stets sauer gehaltenen wss. Lsg. mit 2½%ig. Natriumamalgam. Derivate des Zuckers: a. *Hydrazon* (F. gegen 196° unter Zers., farbl. Nadeln aus h. W.). — b. *l-Mannoheptosazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$ (F. gegen 203° unter Gasentw., gelbe Nadeln aus h. A.; fast unl. in W., Ä.; wl. in h. A.). — 4. *i-Mannoheptose*, farbl. Sirup, sll. in W., swl. in absol. A., erhalten aus dem inaktiven Lakton mittels Natriumamalgam, liefert: a. das *Hydrazon* (F. 175 bis 177° unter Zers.). — b. Das *Osazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$ (F. gegen 210° unter Zers., gelbe Nadeln). — 5. *l-Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$ (F. 187°, krystallinisch, l. in A.), erhalten durch Reduktion der l-Mannoheptose nach FISCHER u. PASSMORE, optisch

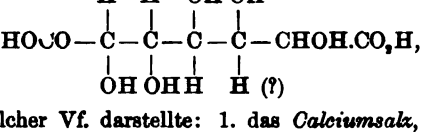
isomer mit dem Perseït. — 6. *i-Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$ (F. 203°, mikr. Tafeln aus W., inaktiv), erhalten sowohl durch Kombination von Perseït und l-Mannoheptit in wss. Lsg., als auch durch Reduktion der i-Mannoheptose. (A. **272**. 182—90. 26/10. [31/8.] 92. Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Gerhard Hartmann, *Über einige Derivate der d-Mannoheptonsäure.* Da nach EMIL FISCHER durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an die Zuckerarten in der Regel zwei stereoisomere Säuren entstehen, so konnte die bekannte, aus d-Mannose erhaltene d-Mannoheptonsäure ein Gemisch oder selbst eine Verb. der beiden Stereoisomeren sein. Die Einheitlichkeit der d-Mannoheptonsäure:



wurde durch die Verss. des Vfs. bewiesen, indem aus dem Barytsalz nur die bekannte Säure, resp. deren Lakton isoliert werden konnte, und das aus dem Lakton regenerierte Salz dieselben Eigenschaften, wie das ursprüngliche Prod. besaſs. Derivate der d-Mannoheptonsäure: 1. *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$, farbl. Nadeln, in ca. 30 Tln. W. l., erhalten aus der Säure oder dem Lakton durch Kochen mit $CaCO_3$. — 2. *Strontiumsalz*, $(C_7H_{13}O_8)_2Sr$, kugelige, undeutlich krystallin. Formen aus konz. wss. Lsg. — 3. *Kadmiumsalz*, $(C_7H_{13}O_8)_2Cd$, weiſse Nadeln aus W. — 4. *Strychninsalz*, krystallinisch, wird beim Kochen mit A. fast vollständig in Strychnin u. Säure zerlegt, welch' letztere alle Eigenschaften der Ausgangssäure zeigte, und daher bei Bildung des Salzes keine Spaltung eingetreten war. — 5. *Brucinsalz*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. $C_7H_{14}O_8 + H_2O$ oder $^1/_2H_2O$ (F. 161°, würfelähnliche Krystalle aus h. 90%ig. A.).

Durch Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,2) bei 45—50° geht die d-Mannoheptonsäure in die vierte *Pentoxypimelinsäure:*



(Sirup) über, von welcher Vf. darstellte: 1. das *Calciumsalz*, $C_7H_{10}O_9Ca + 4H_2O$, weiſs, krystallinisch, wl. in h. W. — 2. *Diäthylester*, $C_5H_{10}O_5(COOC_2H_5)_2$ (F. 166°, farbl. Nadeln aus h. A., ll. in W.; Rk. neutral). — 3. *Diphenylhydraxid*, $C_5H_{10}O_5$ $(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$ (F. gegen 225° unter Gasentwicklung, schwach gelbe Blättchen, swl. in W., A.). (A. **272**. 190—97. 26/10. [31/8.] 92. Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Otto Reinbrecht, *Über Laktose- und Maltosecarbonsäure.* In Übereinstimmung mit dem Vorhandensein einer intakten Aldehydgruppe im Milchzucker und in der Maltose werden diese Verbb. durch Anlagerung von Cyanwasserstoff in Carbonsäuren verwandelt. Erhalten wurden: 1. *Laktosecarbonsäure*, $C_{12}H_{22}O_{11}.COOH$, zunächst farbloser Sirup, dann durch Erstarren glasige, leicht zerreibbare Masse, sll. in W.; swl. in A., unl. in Ä., reduziert nicht FEHLING'sche Lsg., bildet ll. Salze, erhalten aus Milchzucker (50 g in 150 g W.), Blausäure (6 ccm) u. einigen Tropfen Ammoniak bei Zimmertemperatur, Behandeln mit $Ba(OH)_2$ und Überführen zur Reinigung in das basische Bleisalz. Bei der Hydrolyse (Erhitzen mit 5%ig. Schwefelsäure) zerfällt die Laktosecarbonsäure in Galaktose und α-Glucoheptonsäure nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{24}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_8.$$

2. *Maltosecarbonsäure*, ebenfalls amorph, giebt auch amorphe Salze, z. B. das *Calciumsalz*, $(C_{13}H_{23}O_{13})_2Ca$, erhalten aus Maltose mittels HCN. Durch Hydrolyse

tritt Spaltung der Säure in Traubenzucker und α-Glucoheptonsäure ein. β-Glucoheptonsäure konnte auch hier nicht sicher nachgewiesen werden. (A. **272**. 197—200. 26/10. [31/8.] 92. Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Gustave Michaud und **José Fidel Tristan**, *Untersuchungen über den Zucker von Agave americana.* Aus dem aus den Stengeln von Agave americana ausgepreßten Saft bereiten die Mexikaner ein Pulque genanntes berauschendes Getränk. Der Vf. gewann aus den Blättern und aus den Stengeln einen FEHLING'sche Lsg. reduzierenden, inaktiven, krystallisierenden Zucker. Das Reduktionsvermögen beträgt etwa $^5/_8$ von dem der Glykose. Durch Inversion mit HCl wurde es in ein Prod. verwandelt, das FEHLING'sche Lsg. ebenso stark reduzierte wie Glykose, und linksdrehend war; $[\alpha]_D = -14{,}43°$. Die Zus. des nicht invertierten Zuckers entspricht der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Durch Einw. von HNO_3 entsteht keine Schleimsäure. Der neue *„Agavose"* genannte Zucker unterscheidet sich von allen Zuckerarten mit Ausnahme der Synanthrose durch seine Inaktivität, von der Synanthrose durch seine Fähigkeit zu krystallisieren, durch seine Wirkung auf FEHLING'sche Lsg. und durch das Drehungsvermögen seiner Inversionsprodd. (AmCh. **14**. 548—50. Novbr. 1892. San José, Costa Rica.) BODLÄNDER.

C. Councler, *Verzuckerung von Holzgummi mittels Salzsäure.* Bei der Hydrolyse des Holzgummis mittels verd. H_2SO_4 erhielten Fr. KOCH, TOLLENS, BERTRAND u. a. sowie Vf. stets dextrinartige Stoffe als Nebenprodd.; noch mehr dextrinartige Prodd. lieferte die Behandlung des Holzgummis mit Oxalsäure. Weit glatter verläuft die Verzuckerung des Holzgummis mit HCl. Zur Entfernung der HCl nach der Hydrolyse wandte Vf. zunächst Ag_2CO_3 an, später dagegen nach BADER $PbCO_3$; das hierbei entstehende $PbCl_2$ ist in 94%ig. A. unl., selbst erheblich schwächerer A. nimmt nur sehr wenig $PbCl_2$ auf. Durch Hydrolyse mit HCl und unter Anwendung von Ag_2CO_3 als HCl-Fällungsmittel erhielt Vf. je nach der Dauer der Hydrolyse 51,87% und 62,04% reinen Holzzuckers vom Gewicht des Holzgummis. — Für die Darst. des Holzzuckers im kleinen verfährt man nach BADER's Vorschrift wie folgt: 10 g rohen, lufttrockenen Holzgummis werden mit 500 ccm W. und 50 cmm HCl (D. 1,19) reichlich 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, erkalten gelassen, filtriert, mit $PbCO_3$ neutralisiert, filtriert, eingedampft bis zur beginnenden Krystallisation des $PbCl_2$, nach dem Erkalten filtriert, mit wenig k. W. nachgewaschen, mit reichlich demselben Vol. absolutem A. gefällt und filtriert. Der Nd. wird mit absolutem A. ausgekocht, die erhaltene Lsg. mit dem Filtrate von der A.-Fällung eingedampft und krystallisieren gelassen. Ausbeute: 5,6 g reine Xylose. Da nach TOLLENS und Kontrollversss. Vfs. Rotbuchenholz leicht 10% Holzgummi liefert, so sind aus Rotbuchenholz nach obigem Verf. unschwer 5,6% reine Xylose zu gewinnen. Selbst bei Hydrolyse mit sehr verd. HCl entsteht niemals als intermediäres Prod. ein dextrinartiger Körper, wohl aber dann, wenn man das vorher mit NH_3 und W. erschöpfte Holz direkt mit HCl behandelt. Am meisten von diesen dextrinartigen Körpern erhielt Vf. aus rotem Quebrachoholz (Loxopterygium Lorentzi Griseb.), wenn 1 kg desselben mit 4 l 1%ig. HCl 8 Stdn. auf nicht viel über 70° erhitzt wurde. Vom Holzgummi unterscheiden sich diese dextrinartigen Körper bestimmt durch ihre Leichtlöslichkeit in k. W. Der von WHEELER gewählte Name: Gummi ist daher unzutreffend. Die vom Vf. und BADER verwendeten Holzgummisorten zeigten lufttrocken folgende Zus.:

	Asche	Wasser	Organ. Subst. (Diff.)
I. aus Buchenholz	1,79%	17,44%	80,77%
II. „ Strohpapier	1,23 „	13,36 „	85,41 „

(ChZ. **16**. 1719—20. Eberswalde. Forstakademie). HEFELMANN.

E. Winterstein, *Das pflanzliche Amyloid.* (Z. **17**. 353—81. 17/11. 92. — C. **92**. I. 820.) SACHSSE.

E. Winterstein, *Die Muttersubstanzen des Holzgummis.* Die Muttersubstanz des Holzgummis ist eine Modifikation der Cellulose. (Z. **17**. 381—90. 17/11. 92. Zürich, agrikult. chem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

E. Winterstein, *Verhalten der Cellulose gegen verdünnte Säuren und Alkalien.* Die Cellulosen besitzen eine sehr bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen stark verd. h. Mineralsäuren. Sie unterscheiden sich in dieser Beziehung beträchtlich von denjenigen Zellwandbestandteilen, die E. SCHULZE als Hemicellulose bezeichnet hat, denn diese werden schon durch Erhitzen mit 1—2%iger Schwefelsäure oder Salzsäure rasch in Lsg. gebracht. Aufser dem Verhalten der Cellulose gegen verd. Mineralsäuren hat Vf. auch ihr Verhalten gegen 5- und 10%ige Natronlauge untersucht und die dadurch eintretenden Verluste bestimmt. (Z. **17**. 391—400. 17/11. 92. Zürich, agrikult. chem. Lab. d. Polytech.) SACHSSE.

H. v. Hebra, *Vorläufige Mitteilungen über die Wirkung des Allylsulfocarbamids (Thiosinamins) bei subkutaner Einverleibung.* Das Thiosinamin vermag bei Lupuskranken nach subkutaner Injektion eine lokale Rk. ohne Mitbeteiligung des Gesamtorganismus hervorzurufen. Vf. hebt u. a. die gesteigerte Diurese nach Applikation des Thiosinamins hervor; der Harn erwies sich frei von Albumin u. pathologischen Geweben. (MD. **15**. 337—45. 92. Wien.) PROSKAUER.

Edgar von Boyen, *Die Phenole des Braunkohlenteers.* (Vergl. **90**. I. 952.) Das bis 225° sdd. gereinigte Kreosot des Braunkohlenteers enthält etwa 2% Phenol, welches durch Überführung der bei 190—195° sdd. Fraktion in das Natriumsalz der Phenol-p-sulfosäure isoliert und nachgewiesen wurde. 40% des Gesamtkreosots bestanden aus einem Gemisch von etwa 70% m- mit 20—30% p-Kresol. Die Ggw. von o-Kresol konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Die Trennung der Kresole von einander erfolgte mittels Überführung der trocknen sulfosauren Salze mit konz. HNO_3 in die Dinitrokresole. 20% des gereinigten Gesamtkreosots bestanden aus dem früher beschriebenen Kreosol. (ZAng. 1892. 675—77. 15/11. 92.) BODLÄNDER.

F. Cazeneuve, *Propylamidophenol aus Campher.* Die Bildung dieses noch nicht beschriebenen Körpers beweist die Ggw. der Propyl- oder Isopropylgruppe im Campher, die von manchen Forschern noch bestritten wird. Vf. hat früher (**92**. I. 779. 991) die Bildung eines Nitroketons, $C_9H_{11}(NO_2)O$, aus Campher beschrieben. Dieses Nitroketon giebt mit Zinn und Salzsäure ein Amid, wobei sich gleichzeitig CO in COH, durch Umlagerung der Gruppe $<\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix}$ in $\begin{matrix}COH\\\|\\CH\end{matrix}$ verwandelt. Die erhaltene Base entspricht der Formel $C_6H_3(C_3H_7)(OH)(NH_2)$, sie ist unl. in W., l. in A., Ä. und Bzl., sie schm. bei 120° unter leichter Zers. und sd. bei 260°, sie l. sich in Säuren und Alkalien, die alkoh. Lsgg. sind sehr oxydierbar und färben sich gelbbraun. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Essigsäureanhydrid giebt ein Acetylderivat, das in Alkalien unl. ist und sich mit Eisenchlorid nicht mehr rötet. Behandelt man die Verb. mit Alkalinitrit, so entsteht eine Substanz mit allen Eigenschaften eines Phenols, weil dabei die NH_2-Gruppe durch H ersetzt worden ist. Vf. hat aufserdem noch das Pikrat, ein Ferrocyanat und ein Chloroplatinat der Base dargestellt. Durch Erhitzung derselben im H-Strome mit Zinkpulver entsteht der bei 150—156° sd. KW-stoff C_9H_{12}. Cumol sd. bei 151°, Propylbenzol bei 157°, die Verb. des Vf. gehört offenbar hierzu u. nicht zu den über 160° sd. Isomeren. Aus dem Gesagten mufs geschlossen werden, dafs die Base $C_6H_3(C_3H_7)(NH_2)(OH)$ ein *Propylamidophenol* ist. (Cr. **115**. 825—27. [14/11.* 92].) SACHSSE.

H. N. Stokes, *Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aromatische Kieselsäureäther.* Während die Ä. der Orthokieselsäure mit Alkylen der Fettreihe

durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid in Äthylchlorid und Silicopyrophosphorylchlorid verwandelt werden:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2POCl_3 = SiP_2O_6Cl_2 + 4C_2H_5Cl,$$

ohne daſs Siliciumtetrachlorid gebildet wird (vergl. **92**. II. 1017), reagiert *Phenylorthosilikat* mit Phosphoroxychlorid bei 16stündiger Erwärmung auf 240° unter Entstehung von Siliciumtetrachlorid und Phenylphosphorsäurechlorid, $POCl_2(OC_6H_5)$, K. 240 bis 243°, Diphenylphosphorsäurechlorid, $POCl(OC_6H_5)_2$, und Phenylphosphat. Fast das gesamte Silicium geht in das Tetrachlorid über. Man kann also $SiCl_4$ aus aromatischen Orthosilikaten direkt erhalten, aus aliphatischen indirekt, indem das Silicopyrophosphorylchlorid, welches zunächst entsteht, durch Phosphorpentachlorid in $SiCl_4$ verwandelt wird. Direkt vermag PCl_5 Äthylorthosilikat nur in das Trichlorsilikat, $SiCl_3.OC_2H_5$ überzuführen; Äthyl- und Benzoylchlorid bewirken, im groſsen Überschuſs angewandt, erst oberhalb 200° nach langer Einw. die vollständige Umwandlung in das Siliciumtetrachlorid. Auch gegen Aluminiumchlorid zeigt sich ein ähnlicher Unterschied des Verhaltens der aromatischen und der aliphatischen Kieselsäureäther, wie gegen Phosphoroxychlorid und Pentachlorid. (AmCh. **14**. 545—47. November 1892. U. S. Geol. Survey. Washington. Juli 1892.) BODLÄNDER.

H. N. Stokes, *Notiz über Benzylsilikat.* Äthylalkohol und Phenol geben im wasserfreien Zustande mit Siliciumtetrachlorid die theoretische Menge Orthosilikat. Die Reaktion mit Äthylalkohol erfolgt heftig unter Temperaturerniedrigung, die mit Phenol erst nach längerem Kochen. Wasserfreier Benzylalkohol reagiert gegen $SiCl_4$ wie eine aliphatische Verb. heftig unter Temperaturerniedrigung. Die Rk. ist aber nicht glatt, indem etwa $^1/_4$ des Benzylalkohols direkt oder indirekt in Benzylchlorid verwandelt wird, und bei Destillation unter gewöhnlichem Druck geht nur eine geringe Menge Benzylsilikat über, welches bei ein- oder zweimaliger Wiederholung der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt wird. Bei der Einw. von Benzylalkohol auf Bortrichlorid ist das Hauptprod. Benzylchlorid. (AmCh. **14**. 547. November 1892.) BODLÄNDER.

Menotti Zenoni, *Kondensationsprodukte des Nitrobenzaldehyds mit Di- und Monomethylresorcin.* Durch Erwärmen gleicher Teile von Dimethylresorcin und m-Nitrobenzaldehyd mit etwas Schwefelsäure erhält man eine unkrystallinische M., die man nach Analogie mit den von SIBONI (**92**. I. 158) dargestellten Kondensationsprodd. zwischen Resorcin und p- u. m-Nitrobenzaldehyd als m-Nitrophenyldimethyldiresorcinmethan, $CH(C_6H_4NO_2).[C_6H_3(OCH_3)_2]_2$, ansehen müſste, wenn nicht die Analyse dieser Anschauung widersprochen hätte. Dieselbe ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_{13}NO_4$, was einem *m-Nitrophenyldimethylresorcinmethan* von der Formel: $HC<\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\C_6H_2<\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\end{matrix}$ entspricht. Die Bestimmung der Methoxyle stimmte mit dieser Formel vollkommen überein. Mit o- und p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylresorcin erhält man die entsprechenden Verbb. von gleicher Zus. Auch die Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Monomethylresorcin verläuft in demselben Sinne, wie bei Dimethylresorcin, und man erhält das *m-Nitrophenylmonomethylresorcinmethan* von der Formel $OH.OCH_3.C_6H_2{=}CH{-}C_6H_4NO_2$. (Gz. **22**. II. 298—303. 7/10. 92. Livorno.) SACHSSE.

V. Lehmann, *Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniak.* Das Benzoylchlorid ist als empfindliches Reagens für die Abscheidung von mehrwertigen Alkoholen und Diaminen vielfach in Gebrauch gekommen. Viel früher hat LAURENT schon das Benzoylchlorid in ähnlichem Sinne verwendet, indem er bei seiner Einw. auf Ammoniak die Bildung reichlicher Mengen von Benzamid beobachtet hat. Diese

Einw. scheint später nicht mehr untersucht worden zu sein, indes ist es nicht ohne Interesse, zu erfahren, wie diese Rk. verläuft, weil bei der Anwendung von Benzoylchlorid in der Harnanalyse die Bedingungen zur Bildung von Benzamid gegeben sind. Vf. hat deshalb einige Verss. über die von LAURENT angegebene Rk. angestellt, deren Ergebnisse sich in folgende Sätze zusammenfassen lassen. Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Ammoniak wird bei jeder Konzentration des Ammoniaks Benzamid in reichlicher Menge gebildet. Aus verd. Lsgg. findet dabei keine Abscheidung von Benzamid mehr statt, es läfst sich aber das Reaktionsprod. der Fl. durch Ausschütteln von Ä. entziehen. Lsgg., die weniger als 1% NH_3 enthalten, geben keine so gute Ausbeute als Konzentrationen, die zwischen 1% und 10% liegen. Bei diesen verläuft die Rk. fast quantitativ nach der Gleichung $C_6H_5COCl + 2NH_3 = C_6H_5CONH_2 + NH_4Cl$. Versucht man denjenigen Teil des NH_3, welcher bei der Einw. des Benzoylchlorids nach vorstehender Gleichung nur als Alkali wirkt, durch Natronlauge zu ersetzen, so könnte man eine noch gröfsere Ausbeute an Benzamid erwarten. Der Vers. hat indes diese Erwartung keineswegs bestätigt, vielmehr wirkt die Ggw. von Natronlauge der Bildung des Benzamids entgegen, wohl wegen der leichten Verseifbarkeit des Benzamids. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dafs, wenn nicht gröfsere Mengen NH_3 im Harne enthalten sind, bei der Behandlung desselben mit überschüssiger Natronlauge und Benzoylchlorid Benzamid überhaupt nicht gebildet wird. Nach ferneren Verss. des Vf. ist bei der Verwendung des Benzoylchlorids in der Harnanalyse eine Einw. auf Harnstoff oder Kreatinin ausgeschlossen. (Z. **17**. 404—9. 1892. Freiburg i. B. Lab. von BAUMANN.) SACHSSE.

W. R. Hodgkinson und **Leonhard Limpach**, *Methoxyamido-1 : 3-dimethylbenzol und einige von dessen Derivaten.* Es ist den Vff. gelungen, 1 : 2 : 4-m-Xylidin von anderen Verunreinigungen des käuflichen Xylidins zu trennen. Durch Diazotierung einer 5%igen Lsg. des Xylidinsulfats und Dest. mit Wasserdampf wurde *1:2:4-m-Xylenol* erhalten von p-Xylidin; dasselbe kryst. bei —20° noch nicht, kann aber zur Krystallisation gebracht werden, wenn man ein Stückchen des stärker abgekühlten Phenols hinzugefügt; W. verhindert die Krystallisation. Bei der Nitrierung entsteht in fast theoretischer Menge ein Nitroxylenol, in welchem die NO_2-Gruppe dem Hydroxyl benachbart ist. Die Vff. haben die entsprechenden Amido- u. Hydroxyxylenole und deren Methylderivate (Dimethylanisole) dargestellt, sowie durch Kondensation von Methoxyamidoxylol mit Acetessigester ein Chinaldinderivat. (LChS. [17/11.* 92.]; ChN. **66**. 278. 2/12. 92.) BODLÄNDER.

R. Dierbach, *Über Anilidosalicylsäure.* Wird Amidosalicylsäure, $(OH : CO_2H : NH_2 = 1 : 2 : 4$; aus Azobenzolsalicylsäure durch Erhitzen mit Zinkstaub u. Natronlauge) diazotiert und die Diazosalicylsäure mit überschüssigem Anilin (mit Benzol verdünnt) gelinde erwärmt, so entsteht neben Dianilidobenzochinonanil, $(C_6H_5N)_2{}^{1.4}C_6H_2(NHC_6H_5)_2{}^{2.5}$ und Azophenin, $(C_6H_5N)^4C_6H_2O^1(NHC_6H_5)_2{}^{2.5}$, in stürmischer Rk. und Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff *Anilidosalicylsäure*, $C_6H_3(OH)^1(CO_2H)^2(NHC_6H_5)^4$ (F. 217,5°, weifse Nadeln, büschelförmig oder in Rosetten; fast unl. in k. W., l. in h. W., A., Ä., Chlf.; mit Fe_2Cl_6 violette Färbung). Die beiden ersten Körper werden durch Ä. aus der rotbraunen Lsg. krystallinisch gefällt (Dauer 12 Std.), aus der äth. Lsg. Ä. und Anilin mit Wasserdampf abgetrieben, die zurückbleibende wss., rotgelbe Lsg. der Anilidosalicylsäure vom Harz (80% der Diazosalicylsäure) abgegossen und die reine Säure durch wiederholte Umwandlung in das Bariumsalz und das schwefelsaure Salz gewonnen. Derivate: *Anilidosalicylsaures Barium*, $(C_{13}H_{10}NO_3)_2Ba + 6H_2O$ (F. 231° unter Zers., oft schwach gelbliche Warzen, ll. in h. W.); — *schwefelsaure Anilidosalicylsäure*, $(C_{13}H_{11}NO_3)_2H_2SO_4$ (hellrosa Rosetten aus verd. Schwefelsäure, ll. in W.). Mit gebranntem Marmor erhitzt, liefert Anilidosalicylsäure *p-Anilidophenol*, $HO.C_6H_4.NHC_6H_5$ (F. 80°). — Die übrigen zur Darst.

der Anilidosalicylsäure eingeschlagenen Wege führten nicht zum Ziele. So giebt: 1. Bromsalicylsäure, ($OH : CO_2H : Br = 1 : 2 : 4$) (F. 164°), mit Anilin bromsalicylsaures Anilin, $C_7H_5BrO_3.NH_2C_6H_5$ (F. 134°, Nadeln aus h. W.); derselbe Körper giebt beim Schmelzen mit Anilin und Erhitzen (zuletzt 170°) der Masse mit PCl_5 Bromsalicylsäureanilid, $C_6H_3Br(OH)(CONH.C_6H_5)$ (F. 222°, weifse, seidenglänzende Nadeln aus Weingeist). — 2. Bromsalol, $C_6H_3Br(OH)(CO_2C_6H_5)$, reagiert mit Anilin auch in höherer Temperatur nicht. — 3. Dinitrochlorbenzol, ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$), 1 Mol. liefert beim Erhitzen (130°, Rohr) mit Amidosalicylsäure (2 Mol.) und A. (85%) Dinitranilidosalicylsäure, $C_6H_3(OH)^1(CO_2H)^2[NHC_6H_3(NO_2)_2]^4$ (F. 272°, ziegelrote Nadeln, l. in Weingeist, Ä., Chlf., Bzl., dunkelrot l. in Alkalien, färbt Seide, Wolle, Baumwolle brandgelb). Letztere Verb. wird durch $SnCl_2$ (Erwärmen) zu *Diamidanilidosalicylsäure*, $C_6H_2(OH)(CO_2H)[NHC_6H_3(NH_2)_2]$ (rein weifs aus dem schwefelsauren Salz mittels Soda gefällt, färbt sich rasch violett und tiefblau), durch Schwefelammonium zu Nitramidanilidosalicylsäure, $C_6H_2(OH)^1(CO_2H)^2[NH.C_6H_3(NH_2)(NO_2)]^4$ (ziegelrot, beim Erhitzen cantharidenfarbig, l. in A., Ä., Chlf.) reduziert. Mittels Amylnitrat diazotiert, ergab diese Säure Nitrophenylazimidosalicylsäure, $NO_2 . C_6H_3<\overset{N}{\underset{N}{|}}>N.C_6H_3(OH)(CO_2H)$ (F. 269° unter Zers., ll. in A., Ä., weifse Nadeln) u. gelang eine Eliminierung von 2N nicht. (A. **273**. 117—26. 24/11. [8/11.].92.) WACHTER.

B. Thieme, *Über einige Salze und Derivate des Phenylhydrazins*. Es werden folgende Verbb. beschrieben: 1. *Thiosulfat*, $(C_6H_5.N_2H_3)_2.H_2S_2O_3$ (F. gegen 113° unter Gasentwicklung, weifse Blättchen aus w. W. unter Zusatz von einigen Tropfen der freien Base, ll. in h. W., l. in A.), wird beim Erhitzen auf 120—130° in N, NH_3, H_2S, Bzl., Anilin, Thiophenol und Diphenylsulfid zersetzt, erhalten aus Natriumthiosulfat und essigsaurem Phenylhydrazin. — 2. *Sulfit*, $(C_6H_5.N_2H_3)_2H_2SO_3$ (F. gegen 94° unter Gasentwicklung, weifse Blättchen, l. in W.), mittels Natriumsulfit. — 3. *Nitrat*, $C_6H_5.N_2H_3.HNO_3$ (F. gegen 145° unter Gasentwicklung, seideglänzende Blättchen aus Ä., sll. in W.), mittels HNO_3. — 4. *Sekundäres Phosphat*, $(C_6H_5.N_2H_3)_2H_3PO_4$ (F. gegen 155° unter Zers., Blättchen, zll. in W., wl. in A.), mittels Dinatriumphosphat und essigsaurem Phenylhydrazin. — *Neutrales HF-Salz*, $C_6H_5.N_2H_3.HF$ (F. gegen 166—167° unter Zers., weifse Blättchen), mittels HF u. Phenylhydrazinüberschufs. — 6. *Saures HF-Salz*, $C_6H_5.N_2H_3(HF)_2$ (glänzende Nadeln, ll. in W., l. in A.), erhalten durch Umkrystallisieren des neutralen Salzes aus A. oder direkt aus den Komponenten. — 7. *Orthophosphorsäuretriphenylhydrazid*, $(C_6H_5.N_2H_3)_3PO$ (F. 204° unter Zers., weifse Nadeln aus h. A., fast unl. in W.), aus Phosphoroxychlorid und Phenylhydrazin. — 8. Phenylhydrazin (2 Mol.) reagiert mit Phosphorsäureanhydrid (1 Mol.) unter Bildung einer feinkörnigen Masse (F. 242—248° u. Zers.). (A. **272**. 209—13. 26/10. [31/8.] 92. Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Paul Meyer, *Bromierung des Phenylhydrazins*. EMIL FISCHER hatte beobachtet, dafs das Acetonphenylhydrazon in k. Chloroformlsg. durch Brom in ein krystallin. Prod. vom Verhalten des HBr-Salzes eines gebromten Phenylhydrazins verwandelt wird. Nach Vf. ist das sich aus dem Gemisch von 50 g Hydrazon in 250 g Chlf. mit 55 g Brom in 100 g Chlf. sich ausscheidende Prod. o-Dibromphenylhydrazin, ($N_2H_3 : Br : Br = 1 : 3 : 4$) (F. 104°, farblose, an der Luft sich bald bräunende Nadeln aus wenig A., ll. in Ä., swl. in sd. W.). Es findet wahrscheinlich hierbei zunächst Substitution im Bzl. und dann durch die Wirkung des Bromwasserstoffs Spaltung der Hydrazongruppe statt. — Derivate des o-Dibromphenylhydrazins: 1. Hydrochlorat, $C_6H_3Br_2.N_2H_3.HCl$ (F. etwas über 200° unter Zers., silberglänzende Nadeln aus h. salzsaurer Lsg., ll. in h. W., A.). — 2. Sulfat, $(C_6H_3Br_2.N_2H_3)_2H_2SO_4$ (Nadeln, ll. in W.). — 3. Nitrat (F. gegen 163° unter Zers., weifse, seidenglänzende Nadeln aus wenig h. absolutem A., sll. in W.). — 4. Pikrat, $C_6H_3Br_2.N_2H_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F.

gegen 132° unter Zers., rotgelbe Täfelchen, ll. in h. W., A., wl. in k. W., Ä.). — 5. Oxalat, $(C_6H_3Br_2NH—NH_2)_2C_2H_2O_4$ (F. gegen 174° unter Zers., farblose Tafeln aus h. W., ll. in h. W., wl. in k. W., A.). — 6. Acetylverb. $C_6H_2Br_2.N_2H_2.C_2H_3O$ (F. ca. 162—163° unter Zers., weiſse Nadeln aus h. A., zll. in A., Ä., h. W., reduziert beim gelinden Erwärmen FEHLING'sche Lsg.), mittels Essigsäureanhydrid bei 100°. — 7. Benzylidenverb. $C_6H_5.CH : N_2H.C_6H_3Br_2$ (F. 123°, farblose, sich leicht rosa färbende Nadeln aus PAe., ll. in A., Ä.), durch Schütteln der Lsg. der Base in sehr verd. wss. Salzsäure mit Bittermandelöl. — Beim Erwärmen mit Zinkstaub u. Salzsäure wird das Dibromphenylhydrazin zu p-Monobromanilin, $C_6H_4.Br(NH_2)$ (F. 62 bis 63°) reduziert, wobei demnach neben Abspaltung der Hydrazingruppe auch Herausnahme eines Bromatoms statt hat:

$$C_6H_3Br_2NH.NH_2 + 4H = C_6H_4BrNH_2 + NH_4Br.$$

Zum Vergleiche stellte Vf. aus m-Dibromanilin durch Diazotieren u. Reduzieren mit $SnCl_2$ m-Dibromphenylhydrazin, (N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4) (F. 91°, Z. gegen 178°, weiſse, verfilzte Nadeln aus PAe., ll. in Ä., l. in absolutem A., Lg., PAe., swl. in h. W., fast unl. in k. W.) dar, von welcher Base das Hydrochlorat (Nadeln, wl. in k. W., starker Salzsäure) und die Acetylverb. $C_6H_3BrN_2H_2.C_2H_3O$ (F. 146°, weiſse Prismen aus wenig A., zll. in h. W.) dargestellt wurden. Sowohl dieses m-Dibromphenylhydrazin als auch das m-Dibromanilin werden durch Zinkstaub und Salzsäure zu p-Bromanilin (F. 62—64°) reduziert. (A. **272**. 214—20. 26/10. [31/8.] 92. Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Hinsberg, *Über einige Benzolsulfamide.* Das vom Vf. (**90**. II. 876) beschriebene Verfahren zur Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Aminbasen mittels Benzolsulfochlorid u. Natronlauge läſst sich auch zur bequemen Darst. substituierter Benzolsulfamide verwenden. Zu den schon beschriebenen Verbb. (**91**. II. 751) wurden noch folgendene dargestellt: 1. *Benzolsulfonamidoazobenzol*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4—N=N.C_6H_5$ (F. 133°, gelbliche Nadeln, zll. in A., Bzl., fast unl. in W.), giebt mit Natronlauge ein schön gelbes, wl. Natronsalz; erhalten aus 2 Mol. Amidazobenzol u. 1 Mol. Benzolsulfochlorid durch Erwärmen. — 2. *Dibenzolsulfonbenzidin*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4—C_6H_4NHSO_2C_6H_5$ (F. 232°, weiſs, krystallinisch, unl. in Salzsäure, swl. in A. etc., l. in. h. Eg.), aus Benzidin (1 Mol.), mäſsig konz. Natronlauge und Benzolsulfochlorid (2 Mol.) durch Schütteln unter Abkühlung und Behandeln des Prod. mit Salzsäure — 3. *Monobenzolsulfonbenzidin*, $NH_2.C_6H_4—C_6H_4NHSO_2C_6H_5$ (F. 160—161°, farblose Nadeln aus verd. A., ll. in A., wl. in W.), findet sch in dem in Salzsäure l. Teil bei der Darst. der Dibenzilverb. (2), wird vom Benzidin durch Lösen im Natronlauge u. Fällen mit Essigsäure getrennt. — 4. *Dibenzolsulfodimethylbenzidin*, $(CH_3)(SO_2C_6H_5)N.C_6H_4—C_6H_4N(SO_2C_6H_5)(CH_3)$ (F. 179—180°, farblose Nädelchen, l. in A., Ä., kaum l. in W.), aus Dibenzolsulfonbenzidin, Natronlauge, A. und CH_3J durch Erwärmen (Wasserbad). — 5. Dibromdiäthyldibenzolsulfon-p-phenylendiamin, $(C_2H_4Br)(C_6H_5SO_2)N—C_6H_4—N(SO_2C_6H_5)(C_2H_4Br)$ (F. 192°, weiſse Prismen aus Äthylenbromid), aus Dibenzolsulfon-p-phenylendiamin, Kalilauge, etwas A. und Äthylenbromid durch Erwärmen (Wasserbad) oder aus Sulfamid und Äthylenbromid bei Ggw. von Kali. — Eine Verknüpfung zweier in Parastellung befindlicher Stickstoffatome durch zwei Methylengruppen ist daher anscheinend nicht möglich. — Charakteristisch ist für die Benzolsulfamide primärer Basen, daſs dieselben in Alkali ll. sind und durch verd. Alkali u. Halogenalkyl leicht alkyliert werden. (A. **272**. 229—33. 26/10. [2/8.] 92. Freiburg i. B. Univ.-Lab. von Prof. BAUMANN.) WACHTER.

Hugo Schiff, *Über das Anilid der Gallussäure.* Gallanilid läſst sich analog der Darst. des Gallamids durch Spaltnng von Digallussäure mittels Anilinsulfits gewinnen. Man übergieſst 20 g Anilin mit 150 ccm W., leitet bis zur Sättigung (ca.

3 Stdn.) Schwefeldioxyd ein, giebt 25 g Gerbsäure zu und erhitzt in dem kleinen Digestor (**90**. II. 898) 12 Stdn. auf 90—120°. Nach dem Umkrystallisieren aus SO_2-haltigem W. u. Behandeln der gepulverten Krystalle mit verd. Lsg. von Ammoniumcarbonat zur Entfernung von etwas Gallussäure, resultiert *gewässertes Gallanilid*, $C_6H_2(OH)_3.CO.NHC_6H_5 + H_2O$ (F. 207°, glänzende, grofse, farblose Blätter oder Aggregate platter Nadeln aus W. mit etwas SO_2-Gehalt; kaum l. in k. W., zl. in h. W.; l. in A.). Dasselbe giebt mit Alkalien eine rote, mit Fe_2Cl_6 eine blaugrüne, resp. beim stärkeren Verdünnen mit Brunnenwasser violette Färbung. Mit Acetanhydrid erwärmt, liefert dasselbe *Triacetylgallanilid*, $C_6H_2(CONHC_6H_5)(OC_2H_3O)_3$ (F. 101—102°, farbl. Nadeln aus 20%ig. A., sll. in A.; swl. in w. W.). — Gallussäure (10 Tle.) und Anilin (6 Tle.) in h. W. (200 Tle.) gel., geben beim Erkalten Ausscheidung von *Anilingallat*, $C_7H_6O_5.NH_2C_6H_5$ (F. 168° u. Zers. in die Konstituenten, grüngelbe, wenn völlig rein wohl farbl. Krystalle aus A. oder W.). Letztere Verb. entsteht auch bei obiger Darst. des Gallanilids nach der Gleichung:

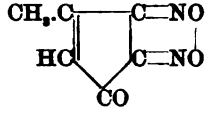
$$\underset{\text{Digallussäure}}{C_7H_5O_4—O—C_7H_5O_4} + 2C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Gallanilid}}{C_7H_5O_4(NHC_6H_5)} + \underset{\text{Anilingallat}}{C_7H_6O_5.NH_2C_6H_5}.$$

Ein Teil des Gallats wird hierbei durch SO_2 unter Abscheidung von Gallussäure zerlegt. — Oberhalb 170° geschmolzenes Anilingallat bildet nur noch eine Lsg. von Gallussäure in Anilin; es findet hierbei Abscheidung von CO_2 und Entstehung von Pyrrogallol leicht statt und erklärt sich hieraus, warum sich durch Schmelzen von Galluss. mit Anilin kein Gallanilid erhalten läfst. (A. **272**. 234—38. 26/10. [20/9.]. 92.)

WACHTER.

Angelo Angeli, *Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure auf organische Substanzen.* In einer früheren Arbeit (**91**. II. 457) über den *Eulyt* hat Vf. die Annahme gemacht, dafs diese Substanz die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalte, die für die Hyperoxyde der Dioxime (vgl. **91**. I. 144) charakteristisch ist, und dafs diese Gruppe diejenige sei, welche die beiden Citraconsäurereste veribnde. Bis dahin waren in der aliphatischen Reihe Analoga hierfür nicht bekannt, indes hat in neuester Zeit CRAMER (**92**. I. 623) durch Unters. des Oximidoessigesters von PRÖPPER eine Bestätigung für die Auffassung des Vfs. beigebracht. Diese Beispiele zeigen, dafs durch Einw. von Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen sich Verbb. mit der Isonitrosogruppe bilden können, und dafs, wenn zwei Isonitrosogruppen zwei benachbarten C-Atomen angehören, sich die entsprechenden Hyperoxyde bilden.

Von dem Gedanken ausgehend, dafs in dem Eulyt eine fundamentale Kette von vier C-Atomen vorhanden sei, an die zwei Methylgruppen gebunden wären, untersuchte Vf. die Einw. der Salpetersäure auf andere geeignete Substanzen. Im vorigen Jahre hat Vf. durch Einw. von Salpetersäure auf Acetonylaceton (vgl. **91**. II. 459) eine Substanz erhalten, die mit grofser Wahrscheinlichkeit die nebenstehende Formel hat, nach der sie als Derivat das neulich (**92**. II. 157) von THAL dargestellten Diisonitrosoacetonylacetons erscheint. Das chemische Verhalten dieser vom Vf. dargestellten Substanz ist dem des Eulits sehr ähnlich. Wie man sieht, reagiert das Acetonylaceton gegen Salpetersäure in der Ketonform $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ und nicht als $CH_3.C(OH)=CH.CH=C(OH).CH_3$. Zunächst wird sich das Dioxim, $CH_3.CO.C(N.OH)—C(NOH).CO.CH_3$, bilden, das dann durch Verlust von H_2O und H_2 in die obige Verb. übergeht. Auch in diesem Falle werden zwei Oximreste in die den Hyperoxyden charakteristische Gruppe umgewandelt.



Es liefs sich erwarten, dafs ein analoges Produkt sich auch durch Einw. von Salpetersäure auf Phenacylaceton, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, erhalten lassen würde.

Die Rk. verlief indes in anderem Sinne und lieferte eine jedenfalls sehr komplizierte Substanz $C_{22}H_{18}N_4O_{11}$. Diese Thatsache zeigt, daſs verschiedene Radikale auf die Natur der bei der Rk. entstehenden Produkte verschiedenen Einfluſs haben. Zu dem Zwecke, diesen Einfluſs und den der Stellung der doppelten Bindungen aufzuklären, lieſs Vf. konz. Salpetersäure auf den Äthyläther der Isodehydracetsäure einwirken, erhielt aber nur ein Nitroderivat, $C_9H_9NO_5$, das nicht weiter untersucht wurde. Man kann somit gar nicht voraussehen, wie die unzweifelhaft komplizierte Rk. der Salpetersäure auf die Citrakonsäure verläuft. Hierbei bilden sich wahrscheinlich auch Mesaconsäure und Itaconsäure, und man kann daher fragen, aus welcher der drei Säuren der Eulit entsteht.

Vf. wird dadurch zur Unters. der Frage geführt, welche Natur ungesättigte Verbb. haben müssen, um salpetrige Säure addieren zu können. Zu diesem Zwecke wählte er eine Klasse von Verbb. von sicher bekannter Konstitution, von der Formel $R.CH_2-CH=CH_2$, in der R einen aromatischen Rest bedeutet. Hierzu gehören viele natürlichen Produkte, wie Safrol, Methyleugenol etc. Diese Substanzen haben deshalb besonderes Interesse, weil sie sich durch Einw. von alkoh. Kali leicht in die isomeren Verbb. umwandeln lassen, die die Propenylkette $R.CH=CH.CH_3$ enthalten. Der Vers. hat gezeigt, daſs während die Verbb. mit der Allylkette nicht mit salpetriger Säure reagieren können, die Isomeren mit der Propenylkette leicht salpetrige Säure addieren, um Produkte von dem Typus $R.C_3H_5.N_2O_3$ zu geben, die den Nitrositen von WALLACH entsprechen. Das Isosafrol, $(CH_2O_2)C_6H_3.C_3H_5$, das Isomethyleugenol, $(CH_3O)_2C_6H_3.C_3H_5$, das Asaron, $(CH_3O)_3C_6H_2.C_3H_5$, das Isapiol, $(CH_2O_2).(CH_3O)_2.C_6H.C_3H_5$, geben die entsprechenden Nitrosite, auſser denen sich noch andere Verbb. bilden, die sich von den Nitrositen durch einen Mindergehalt von einem Mol. H_2O unterscheiden und dem Typus $R.C_3H_3.N_2O_2$ angehören. Das Isobutenylbenzol, $C_6H_5.CH=C(CH_3)_2$, giebt dagegen nur das Nitrosit. Daſs hier die erwähnte Anhydridbildung fehlt, zeigt, daſs hierzu die Bindung eines H-Atoms an das in der Formel $R.CH=C\alpha H.R_1$ mit α bezeichnete C-Atom notwendig ist.

Aus diesen Thatsachen folgt, daſs die Nähe der doppelten Bindung an den aromatischen Rest die Bedingung ist, damit eine nicht gesättigte Verb. salpetrige S. addiert. Die Unters. der Einw. der salpetrigen Säure ist somit ein Mittel, um zu erkennen, ob die doppelte Bindung der Seitenkette einem aromatischen Reste benachbart ist. Hat man z. B. die Substanz $R.C_4H_7$, in der R einen solchen Rest bedeutet, und hat man die folgen- den Isomeren:

I. $R.CH_2.CH=CH.CH_3$,
II. $R.CH=CH.CH_2.CH_3$,
III. $R.CH=C(CH_3)_2$,

so ist es unwahrscheinlich, daſs die Form I mit salpetriger Säure reagiert, die Form II wird das Nitrosit und das zugehörige Anhydrid geben, und die Form III giebt nur das Nitrosit. (Gz. **22**. II. 325—40. 1892. Bologna.) SACHSSE.

J. Hausser und **P. Th. Müller**, *Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoververbindungen.* (BPar. [3.] **7**. 721—35. 1892. — C. **92**. I. 805 u. **92**. II. 214.) ARENDT.

A. Ferratini und **F. Garelli**, *Verhalten des Indols und seiner Derivate zum Raoult'schen Gesetz.* (Gz. **22**. 245—69. 1892. — C. **92**. II. 524.) ARENDT.

Rudolph Brunck, *Über Thiënylindol, α-Naphtylindol und einige Bromderivate der Indole.* Beide neuen Indole werden nach der Methode von E. FISCHER durch Schmelzen der Phenylhydrazone des Acetothiënons, $CH_3.CO.C_4H_3S$, resp. des Acetonaphtons, $CH_3.CO.C_{10}H_7$, mit Chlorzink gewonnen. Sie sind nach der Synthese Pr2-Verbb. und zeigen demgemäſs mit dem Pr2-Phenylindol die meiste Ähnlichkeit. — Verbb.: 1. *Pr2-Thiënylindol* (I), $C_{12}H_9SN$ (F. 162°, hellgelbe Nädelchen aus A.,

fast geruchlos, unl. in W., ll. in Ä., Chlf., Eg.: l. in Bzl., A., CS_2; färbt in alkoh. Lsg. einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan blauviolett), erhalten durch Erhitzen (zunächst 30 Min. auf 100°, dann 4 Min. auf 180°), des Acetothiënonhydrazons (F. 96°, farbl. Nadeln; PETER) mit Chlorzink. Derivate: a. *Pikrat*, $C_{12}H_9SN.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 137°, dunkelrote Blättchen, ll. in A. Ä., Bzl.; l. in Lg.). — b. *Nitrosoverbindung*, $C_{12}H_8N_2OS$ (F. 240—241° u. Zers., mikr., orangerote Blättchen aus sd. Eg.), zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Rk. — c. *Benzalverbindung*, $C_6H_5.CH(C_{12}H_8NS)_2$ (F. 245° u. Zers., gelbe Blättchen aus gleichen Teilen Aceton und A.). — 2. *Pr2-α-Naphtylindol* (II), $C_{18}H_{13}N$ (F. 196°, schwachgelbe Nadeln aus A.), erhalten durch Schmelzen (180°; 4 Min.) von Acetonaphtonphenylhydrazon (F. 173°, CLAUS und FEIST) mit Chlorzink (fünffache Menge). Derivate desselben: a. *Pikrat*, $C_{24}H_{16}N_4O_7$ (F. 179°, purpurrote Schuppen, ll. in Bzl., wl. in Lg.). — b. *Nitrosoverbindung*, $C_{18}H_{12}N_2O$ (F. 248° unter Zers., gelbrote Blättchen aus Eg.). — c. *Benzalverbindung*, $C_6H_5.CH:(C_{18}H_{12}N)_2$ (F. 246°, schwach rötliche Blättchen aus Aceton).

I $C_6H_4<\overset{CH}{NH}>C.C_4H_3S$; II $C_6H_4<\overset{CH}{NH}>C.C_{10}H_7$.

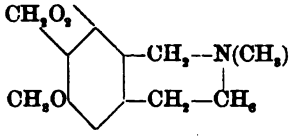
Bei Einw. von überschüssigem Brom auf Indole bei höherer Temperatur resultierten folgende Verbb.: 1. Derivat des Pr2-Phenylindols, $C_{14}H_7NBr_6$ (F. 259—260°, farbl., metallisch glänzende Blättchen aus h. Bzl.), nach seinem Verhalten Tetrabromphenylindoldibromid. — 2. Derivat des Pr2-Thiënylindols, $C_{12}H_5NSBr_6$ (F. 278°, Blättchen aus Bzl.). — 3. Derivat des Pr2-α-Naphtylindols, $C_{18}H_9NBr_6$ (F. über 300°, hellgelbe Blättchen). — 4. Derivat des Methylketols, $C_9H_7NBr_4$ (F. 195°, gelbliche, verfilzte Nadeln aus Eg.). (A. **272**. 201—8. 26/10. [31/8.] 92. Würzburg. Chem. Univ.-Laborat.) WACHTER.

R. Voiry, *Bemerkungen über ein Chlorhydrat des Terpilens*. Vf. kann die Angaben von ANTHOINE (**92**. II. 978) über das Chlorhydrat des Eukalyptusöles nicht bestätigen. Der bei 126° schm. krystallisierte Körper ist das Dichlorhydrat des Terpilens und keine neue Verb. (JPCh. **26**. [5.] 499—500. 1/12. 92.) PROSKAUER.

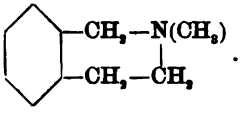
Frédéric Reverdin u. **Ch. de la Harpe**, *Über die Darstellung des Naphtidins*. Vff. fanden, daſs sich Naphtidin, F. 198°, erhalten läſst durch Einw. von Schwefelsäure und Oxydationsmitteln auf α-Naphtylamin. Man löst 100 g α-Naphtylamin in 1 kg Schwefelsäure von 88%, läſst auf 40° abkühlen und giebt ca. 55 g Fe_2O_3 hinzu, läſst nun 24 Stunden stehen, erhitzt dann 6—7 Stunden auf 75° und zuletzt unter Umrühren einige Stunden auf 100°. Man gieſst in 6 l W. und läſst über Nacht stehen. Das ausgeschiedene H_2SO_4-Naphtidin wird filtriert, mit 2—3 l lauem W. gewaschen, in 1 l suspendiert und mit NaOH die Base abgeschieden, filtriert, gewaschen, in verd. HCl gelöst und mit Na_2SO_4 als Sulfat gefällt. Daraus wird wieder die Base abgeschieden, in A. gelöst und mit wenig W. gefällt in Form silberglänzender Blättchen, F. 198°. Dasselbe verhält sich wie Benzidin; die damit dargestellten Farbstoffe sind flau und ziehen nur unvollständig auf Baumwolle. In den Mutterlaugen des Naphtidins ist vermutlich ein Isomeres desselben enthalten. Dasselbe giebt mit $FeCl_3$ eine rotviolette Rk., diazotiert giebt es mit dem Salze R einen rotvioletten Farbstoff. (ChZ. **16**. 1687.) MUHLERT.

W. Roser, *Zur Frage nach der Konstitution der sogenannten Chinolinammoniumbasen*. Die Aufgabe, welche sich Vf. stellte, die bei dem Cotarnin beobachteten eigentümlichen Umsetzungen bei einfacheren Derivaten des Isochinolins und des Chinolins wiederzufinden, gelang zunächst so weit, daſs ein vollkommener Parallelismus im Verhalten des Hydrocotarnins (I) und des Methyltetrahydroisochinolins (II) beobachtet wurde.

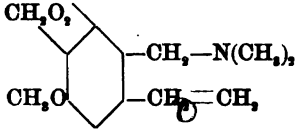
I



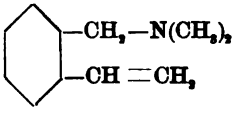
II



Die Jodmethyladditionsprod. dieser Basen, d. h. die Ammoniumbasen zerfallen unter Wasserabspaltung wie die analogen Piperidinderivate, indem der hydrierte Pyridinring sich öffnet, und tertiäre Basen von folgender Konstitution:

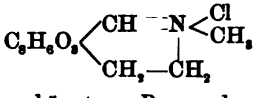


und

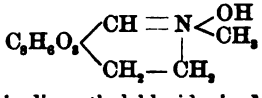


entstehen. Neue Beobachtungen und Litteraturangaben weisen auf vollkommene Analogie der sogen. Chinolinammoniumbasen mit Cotarnin, resp. mit Hydrastinin hin. Wie aus dem salzsauren Cotarnin (III) bei Einw. von Alkalien nicht die Ammoniumbase (IV), sondern unter Öffnung des Ringes ein Aldehyd (Cotarnin) (V) resultiert:

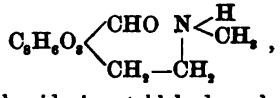
III



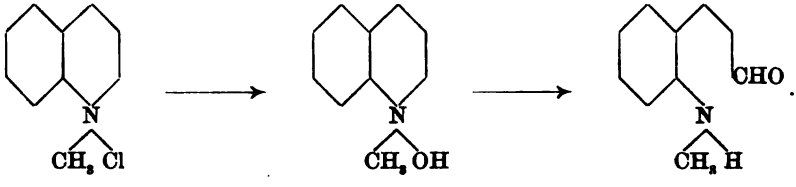
IV



V



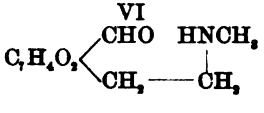
so könnte z. B. aus dem Chinolinmethylchlorid ein Methylamidozimmtaldehyd nach folgenden Formeln entstehen:



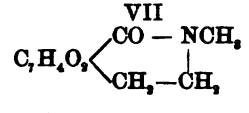
Vf. stellt daher die These auf, daſs bei den Chinolinalkylhalogenen dieselben Umsetzungen vorkommen, daſs also aus denselben Aldehyde, resp. Ketoverbb. entstehen, und daſs dadurch die Eigentümlichkeiten der sogen. Chinolinammoniumbasen ihre Erklärung finden. — Für die Auffassung dieser sogen. Ammoniumbasen als Aldehyde sprechen folgende Beobachtungen:

1. Wie aus dem Hydrastinin (VI) durch Oxydation das Laktam (Oxyhydrastinin) (VII) entsteht, so bilden sich aus den sogen. Chinolinammoniumbasen (VIII) die *Carbostyrile* (Decker) (IX):

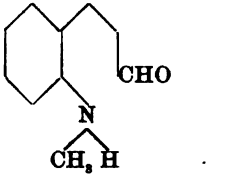
VI



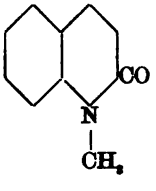
VII



VIII

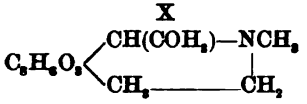


IX

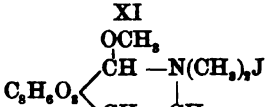


2. Cotarnin setzt sich mit Jodmethyl in Lsg. von Methylalkohol unter Bildung des Zwischenprod. (X) zu dem Körper (XI) um. Es addiert sich primär Alkohol an Carboxyl, und schließt sich sodann der Ring unter Wasseraustritt. Die Chinolinderivate zeigen nach DECKER ein analoges Verhalten, und entsprechen die hierbei entstehenden sogen. Alkoholate in Entstehungsweise und Konstitution nach Verf. ganz den Cotarninderivaten. Es kommt ihnen die Formel (XII) zu:

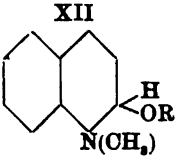
X



XI



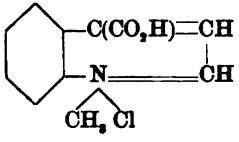
XII



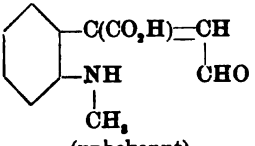
3. Die Entstehung von Hydropyridinbasen (A. W. HOFMANN) bei Einw. von Alkalien auf Pyridinalkylhalogene ist leicht verständlich, wenn die sogen. Ammoniumbasen Aldehyde sind.

4. Das *Cinchoninsäuremethylchlorid* (XIII) zersetzt sich mittels Natronlauge zu *Methyldihydrocinchoninsäure* (XIV) und *Methylchinoloncarbonsäure* (XV), wobei als Zwischenprodukt ein Aldehyd (Methylamidozimmtaldehydcarbonsäure (XVI) angenommen werden muß.

XIII

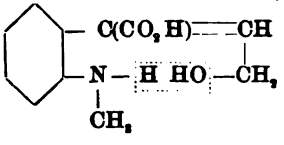


XVI

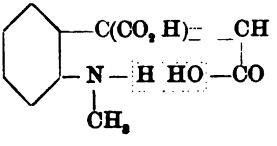


(unbekannt)

XIV



XV



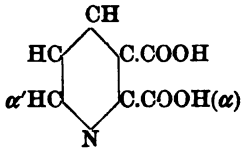
Zu den cyclischen Ammoniumbasen gehören auch z. B. Derivate der Anhydrobasen und Azine, und könnten vielleicht die Formeln der Anhydroammoniumbasen oder z. B. der Azoniumbase aus Benzil und o-Amidodiphenylamin durch den Chinolinammoniumbasen analoge Formeln ersetzt werden. (A. **272**. 221—29. 26/10. [2/9.] 92. Marburg. Chem. Inst.) WACHTER.

A. Perlmutter, *Über die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascierenden Wasserstoff*. Wie WEIDEL gezeigt hat, spalten die Pyridincarbonsäuren bei Einw. von Natriumamalgam den Stickstoff als NH_3 ab und bilden δ-Laktone, resp. δ-Oxycarbonsäuren. Um ähnliche Produkte auch aus der Chinolinsäure ($\alpha\beta$-Pyridindicarbonsäure) zu erhalten, wurde dieselbe bei Ggw. eines großen Überschusses von Ätzkali mit Natriumamalgam behandelt. Es entwickelte sich NH_3, und aus der mit H_2SO_4 neutralisierten und eingedampften Lsg. wurde eine stickstofffreie Säure durch A. extrahiert. Der durch Behandlung mit A. und H_2SO_4 dargestellte Ä. hat die Formel $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$. Bei der Verseifung entsteht das sekundäre Bariumsalz $C_7H_6BaO_6$ und aus diesem bei Behandlung mit Ätzbaryt in der Siedehitze das tertiäre Salz $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$. Es ergiebt sich hieraus, daß das stickstofffreie Zersetzungsprodukt der Chinolinsäure eine Laktonsäure der Formel $C_7H_8O_6$ ist. Bei der Reduktion dieser Säure mit HJ, D. 1,96, entsteht eine Säure $C_7H_{10}O_6$, von welcher 3 Mol. aus

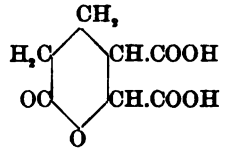
Essigäther mit einem Mol. des Lösungsmittels krystallisieren. Die aus W. umkrystallisierte reine Säure hat F. 109—111°; ihr Calciumsalz $Ca_2(C_7H_7O_6)_2$ krystallisiert mit 10 Mol. W.

Der Vf. nimmt an, daſs bei der Chinolinsäure der Zerfall in ähnlicher Weise erfolgt, wie bei der Cinchomeronsäure, und daſs aus der Chinolinsäure, Formel I, ein *α-γ-δ-Butenyl-δ-oxytricarbonsäure-δ-lakton*, Formel II, entsteht. Die aus dem Lakton gewonnene Säure $C_7H_{10}O_6$ hat die Konstitution III:

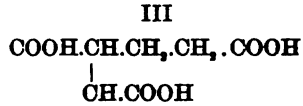
I



II



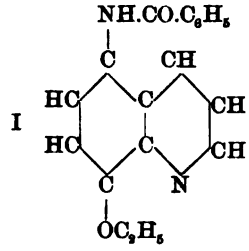
III



und ist demnach *α-γ-δ-Butenyltricarbonsäure*. Bei der Abspaltung von CO_2 durch trockene Dest. entsteht aus ihr *n-Adipinsäure*, F. 148—149°, und eine kleine Menge einer Säure, die wahrscheinlich *α*-Methylglutarsäure ist. Die Bildung dieser Substanzen bestätigt die angegebene Konstitution des Laktons und der Säure $C_7H_{10}O_6$. (MCh. **13**. 840—50. [21/7.* 92.] Wien. I. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

Gerhard N. Vis und **Georg Loebell**, *Analgen oder o-Äthoxy-ana-monobenzoylamidochinolin*. Als *Analgen* soll von jetzt nicht mehr die Acetylverb. (**92**. I. 421), sondern nur die *Benzoylverb.* des o-Äthoxy-ana-amidochinolins in den Handel kommen. Dieselbe hat die Formel (I) u. steht zum Chinolin in demselben Verhältnis wie das Phenacetin zum Benzol. Analgen ist in W. fast unl. und vollkommen geschmacklos. Es ist l. in h., wl. in k. A. und soll in Substanz genommen werden. F. ist 108°. Das Analgen wird im Magen und namentlich bei der Resorption in Benzoësäure und o-Äthoxy-ana-amidochinolin gespalten. Letzteres passiert teilweise ohne Zers. den Organismus und erteilt dem Harn eine rote Farbe, welche beim Versetzen mit Alkali in gelb umschlägt. Nur ein Drittel des Äthoxyamidochinolins geht in den Harn über, der Rest unterliegt einer weiter gehenden Spaltung im Organismus. Das Äthoxyamidochinolin wirkt bei Körpertemperatur und noch mehr bei höheren Temperaturen lösend auf Harnsäure. Als *Antineuralgicum* findet Analgen bei den verschiedensten Nervenschmerzen mit Erfolg Anwendung. Es soll die Beschwerden, welche infolge von Rückenmarksschwindsucht, chronischem Alkoholismus, Hysterie, Entzündungen etc. auftreten, lindern u. auch bei Behandlung von Gicht u. Muskelrheumatismus günstig wirken. Einzelne Mifserfolge waren zu verzeichnen. Unangenehme Nach- oder Nebenwirkungen sind noch nie beobachtet worden. Die gewöhnliche Dosis beträgt 0,5 g und kann bis auf 3,0 oder selbst 5,0 g gesteigert werden. (DMW. Nr. 44; PZtg. **37**. 695. 9/11. 92.) BODLÄNDER.

I



Rudolf Kobert, *Saponin*. Unter dem Namen Saponinsubstanzen faſst man eine groſse Zahl von glykosidischen Stoffen zusammen, die das Gemeinsame haben, daſs sie fein verteilte Ndd. sehr am Absetzen hindern, daſs sie in wss. Lsg. stark schäumen, kratzend schmecken, in der Nase Niesen erregen und in Berührung mit roten Blutkörperchen diese auflösen, aber vom Darmkanal aus in unzersetzter Form wenig oder gar nicht resorbiert werden. Chemisch betrachtet gehören sie zu mehreren Reihen, von denen namentlich die eine mit der von dem Vf. aufgestellten allgemeinen Formel

$C_nH_{2n-8}O_{10}$ recht viele Glieder hat. Vf. führt diejenigen Substanzen, welche ihrer prozentischen Zus. nach hierher gerechnet werden können, zunächst in Form einer Tabelle auf:

	Formel.	Name.	Untersucher.
	n = 17.		
1	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Saponin.	Rochleder u. Schwarz.
2	„	Senegin.	Kruskal }
3	„	Quillaja-Sapotoxin.	Kruskal }
4	„	Sapindus-Sapotoxin.	Kruskal } unter Kobert.
5	„	Gypsophila-Sapotoxin.	Kruskal }
6	„	Agrostemma-Sapotoxin.	Kruskal }
	n = 18.		
7	$C_{18}H_{28}O_{10}$.	Saponin II.	Rochleder und Payr.
8	„	Digitonin.	Schmiedeberg.
9	„	Saporubin.	Schiaparelli, v. Schulz.
10	„	Senegin.	v. Schulz unter Kobert.
11	„	Assamin.	Boorsma.
	n = 19.		
12	$C_{19}H_{30}O_{10}$.	Saponin III (echtes).	Christophson, Ed. Stütz.
13	„	Quillajasäure (eigene).	Kobert.
14	„	Polygalasäure.	Funaro.
15	„	Herniaria-Saponin.	v. Schulz, unter Kobert.
	n = 20.		
16	$C_{20}H_{32}O_{10}$.	Cyclamin.	Mutschler.
17	„	Digitonin.	Paschkis.
18	„	Quillajasäure von Merck.	Kruskal, unter Kobert.
19	„	Sarsaparill-Saponin.	Otten, v. Schulz, unter Kobert.
	n = 22.		
20	$C_{22}H_{36}O_{10}$.	Sarsasaponin.	v. Schulz }
21	„	Ein Senegabestandteil.	v. Schulz } unter Kobert.
	n = 26.		
22	$C_{26}H_{44}O_{10}$.	Parillin.	v. Schulz, unter Kobert.
	n = 29.		
23	$C_{29}H_{50}O_{10}$.	Melanthin v. Greenish.	v. Schulz, unter Kobert.

Bei einigen der angeführten Substanzen ist die Zugehörigkeit zur obigen Reihe nur scheinbar, wenigstens konnte Kiliani dies für Digitonin nachweisen. Von Saponinsubstanzen, die in obiger Tabelle nicht enthalten sind, aber doch vielleicht in dieselbe Reihe gehören, nennt Vf. das *Dulcamarin*, dem freilich Geissler die Formel $C_{72}H_{21}O_{10}$ zuschreibt, sowie das allerdings unwirksame *Syringin*, $C_{17}H_{26}O_{10}$. Der Wirkung nach gehören zu den Saponinsubstanzen auch einige Glykoside von ganz anderer Zus., wie das *Paridin*, $C_{16}H_{28}O_7$, aus Paris quadrifolia.

Vf. giebt ferner eine nach Klassen geordnete Zusammenstellung der Pflanzen, in denen man bis jetzt Saponinsubstanzen gefunden hat. Im ganzen ist das Vorkommen saponinartiger Stoffe in etwa 140 Pflanzen anzunehmen. Geschichtliche Bemerkungen über die Entdeckung des Saponins, sowie über seine Darstellung und Eigenschaften, schliefsen den Aufsatz, dem eine Fortsetzung folgen wird. (PP. **25**. 1141—44. 30/10. 1168—71. 6/11. 92.) Sachsse.

Kromer Nicolai, *Convolvulaceenglykoside*. Vf. untersuchte die Bestandteile der Wurzeln von Convolvulus Scammonia und Ipomoea Turpethum. Das Harzglykosid der Scammoniawurzel, das *Scammonin*, hat nach der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung die Formel $C_{88}H_{156}O_{42}$, F. 123,68, $\alpha = -23{,}06^0$. Durch Einw. von Baryt hierauf entsteht *Scammonsäure*, amorph, nach der Gleichung $C_{88}H_{156}O_{42} +$

$10H_2O = 4(C_{22}H_{44}O_{18})$. Mit Salpetersäure giebt das Scammonin ein der Sebacinsäure isomeres Prod., neben Valeriansäure, Buttersäure, Oxalsäure und Kohlensäure. Kaliumhypermanganat giebt als Endprodd. mit Scammonin Oxalsäure, Valeriansäure und *Scammonolsäure*. Durch verd. Säuren spaltet sich das Scammonin in einen fettartigen Körper und ein Kohlehydrat. Den fettartigen Körper nennt Vf. *Scamonol*, er ist aldehydischer Natur von der Formel $C_{16}H_{30}O_3 + {}^1/_2H_2O$. Die Zuckerart steht der Mannose sehr nahe. In der gleichen Weise wie das Spaltungsprod. des Jalapins aus der Jalapa Orizabensis, das Jalapinol, mit Alkalien Jalapinolsäure liefert, giebt das Scammonol die einbasische Scammonolsäure (vgl. POLECK **92**. II. 786). Manches im Handel vorkommende Jalapin scheint aus Scammoniawurzel dargestellt zu sein.

Das Harzglykosid der Turpethwurzel, das *Turpethin*, ist amorph, F. 154° α = 30,14. Durch Einw. von Baryt erhält man *Turpethinsäure*. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht neben Isobuttersäure, Oxalsäure und Kohlensäure auch eine feste Säure, die der Sebacinsäure aus Scammonsäure sehr nahe steht. Durch Permanganat wird das Turpethin zu Isobuttersäure und der festen *Turpetholsäure* oxydiert. Wird das Glykosid durch verd. Säuren gespalten, so entstehen Traubenzucker, Isobuttersäure und der Aldehyd *Turpethol*. Außer dem Turpethin kommt in der Wurzel noch ein in Ä. l. Weichharz vor. (PP. **25**. 1171—72. 6/11. 92.) SACHSSE.

W. Adolphi, *Zur Kenntnis der Chebulinsäure*. Für die von FRIDOLIN aus den Steinfrüchten von Terminalia chebulia erhaltene Chebulinsäure von der Zus. $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$ empfiehlt Vf. folgende Darstellungsweise. Die zerkleinerten Früchte werden mit A. extrahiert, der Extraktrückstand mit ca. 1% NaCl ausgezogen, das Filtrat mit Essigäther ausgeschüttelt und derselbe verdunstet. Aus dem Rückstand wird die Gallussäure durch Ä. entfernt. Mehrmals umkrystallisiert bildet die Säure weiße Krystalle, die bei 200° zusammensintern, ll. in A. und Essigäther, wl. in W. und Ä., $[\alpha]_D$ in frischen Lgg. = + 60,5°, nach längerem Stehen = +67°. Molekulargewicht wurde nach BECKMANN's Siedemethode bestimmt. Die Ausbeute an Säure beträgt 3,5%. Sie bildet mit Erdalkalien neutrale, mit Schwermetallen basische Salze, in A. ll. Alkaloidsalze; 4 OH-Gruppen sind acetylierbar, mit Phenylhydrazin entsteht ein amorphes Hydrazon. Unter den Spaltungsprodd. war kein Zucker nachweisbar, durch Einw. von konz. HCl wurde keine Lävulinsäure erhalten. Durch Kochen mit 20%iger H_2SO_4 erhält man ca. 70% Gallussäure, durch Behandeln der alkoh. Lg. mit HCl-Gas Gallussäureäthylester vom F. 151°, neben einer gerbsäureähnlichen Substanz. (Inaug. Diss. Dorpat; RPha. **3**. 83.) MUHLERT.

Ernest J. Parry, *Die Chemie der Alkaloide*. Der Vf. bespricht die chemischen und physiologischen Verhältnisse der substituierten Ammoniake, des Cholins, Neurins, Betains und der Ptomaine. Das *Muscarin*, $N(CH_3)_3.OH.CH_2.CH<^{OH}_{OH}$ enthält die sehr unbeständige Gruppe $CH<^{OH}_{OH}$, das Hydrat einer Aldehydgruppe, und dieser Unbeständigkeit entspricht die starke Giftigkeit des Muscarins. *Neurin*, $N(CH_3)_3.OH.CH:CH_2$, enthält die etwas beständigere aber ungesättigte Gruppe $CH:CH_2$ während *Cholin*, $N(CH_3)_3.OH.CH_2CH_2.OH$, die gesättigte Gruppe $CH_2.CH_2.OH$ enthält. Dem entsprechend ist Neurin minder giftig als Muscarin und stärker giftig als Cholin. Im dem dem Muscarin isomeren *Isomuscarin*, $N(CH_3)_3.OH.CH(OH).CH_2OH$, sind die beiden OH-Gruppen statt an ein, an zwei C-Atome gebunden, und demzufolge ist Isomuscarin weniger giftig als Muscarin. Das von SCHMIDT dargestellte *Acetenyltrimethylammoniumhydroxyd*, $N(CH_3)_3.OH.C:CH$, enthält eine dreifache Bindung anstatt der doppelten des sonst analogen Neurins und ist deshalb giftiger als dieses. Der Vf. bespricht ferner die Leucomaine, die Harnsäurederivate, Xanthin, Guanin, Theobromin und Theïn und die eigentlichen Pflanzenalkaloide. (Vortrag in der Chemical Assistants Association. 20/10. 92. PTr. **52**. 353—58.) BODLÄNDER.

E. Birsmann, *Über die Alkaloide von Corydalis nobilis.* Wurzel und Kraut von Corydalis nobilis werden mit verd. A. extrahiert, A. verdunstet, angesäuert und mit PAe. gewaschen. Nun wird mit Bzl. ausgeschüttelt (I). Die wss. Lsg. mit Na_2CO_3 übersättigt. scheidet ein braunes Harz ab (II). Die alkal. Lsg. wird mit Chlf. ausgeschüttelt (III). I wird mit wenig starkem A. von Gerbstoff befreit, in sehr verd. HCl gelöst und mit NaOH gefällt. Umkrystallisiert hat der Körper die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_4$, F. 128°, ll. in Chlf. und Bzl., $[\alpha]_D = +276{,}6°$. Wird derselbe in konz. HCl gelöst und mit Chlorwasser überschichtet, so tritt eine rote Zone auf (KLUGE's Berberinrk.). Aus II erhält man durch Reinigen mit A. und Umkrystallisieren aus viel W. „*Corydalinobilin*", $C_{22}N_{25}NO_5$, vielleicht identisch mit WACKENRODER's Corydalin, $[\alpha]_D = +157{,}5°$. Es bildet gut charakterisierte Salze u. $AuCl_3$- und $PtCl_4$-Doppelsalze, färbt sich mit konz. HNO_3 blutrot und giebt die KLUGE'sche Berberinrk. Aus III wurden vier verschiedene, nicht weiter untersuchte Basen isoliert. (Inaug. Diss. Dorpat 1892; RPha. **3**. 82.) MUHLERT.

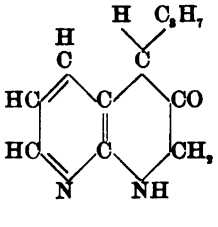
Raoult Varet, *Einwirkung von Piperidin auf die Haloidsalze des Quecksilbers.* Vf. beschreibt die Darst. und die Eigenschaften der folgenden Verbb.: $HgCl_2.2C_5H_{11}N$—$HgBr_2.2C_5H_{11}N$—$HgCy_2.2C_5H_{11}N$ und $HgJ_2.2C_5H_{11}N$. Sämtliche Verbb. sind krystallinisch, die $HgCl_2$- und $HgBr_2$-Verb. sind an Luft und Licht durch Wärme sehr leicht zersetzbar, etwas beständiger sind die $HgCy_2$- und die HgJ_2-Verb. (Cr. **115**. 880—81. [21/11.* 92.].) SACHSSE.

Alfred Partheil, *Über Cytisin und Ulexin.* (Forts. von **92**. II. 832). Von Derivaten des Cytisins, $C_{11}H_{14}N_2O$, werden weiter beschrieben: — 1. *Äthylcytisinplatinchlorid*, $C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_5.H_2PtCl_6+H_2O$, braunrote, beim Erhitzen sich zersetzende Nadeln aus HCl-haltigen W. — 2. *Äthylcytisingoldchlorid* $C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_5.HAuCl_4$, gelbbraune, durchscheinende Blättchen, zwl. in k.W., ll. in h. HCl-haltigem W. — 3. *Methylcytisinmethyljodid* (jodwasserstoffsaures Dimethylcytisin), $C_{11}H_{12}N_2O(CH_3)_2.HJ$. (weiße, luftbeständige Täfelchen, ll. in W.; wl. in A.; unl. in Ä.), erhalten durch Einw. von überschüss. Jodmethyl auf Methylcytisin (Druckflasche, zuerst gew. Temp., dann 100°). — 4. *Dimethylcytisin*, $C_{11}H_{12}N_2O(CH_3)_2$ (gelbbraune, sehr bitter schmeckende Masse von stark alkalischer Rk.), erhalten durch Erhitzen einer Lsg. von 20 g Methylcytisinmethyljodid in 90 g W. mit 40 g Kalihydrat und Ausschütteln mit Chlf.; Derivate des Dimethylcytisins: a. *Platinchloridverbindung*, $C_{11}H_{12}(CH_3)_2N_2O.H_2PtCl_6+2^1/_2H_2O$, goldgelbe Blättchen aus HCl-haltig. W., ll. in h. W.; wl. in k. W.; zersetzt sich beim Erhitzen. — b. *Goldchloridverbindung*, $C_{11}H_{12}(CH_3)_2N_2O.HAuCl_4$, rötlichgelbe Nädelchen aus HCl-haltig. W. — 5. *Dimethylcytisinmethyljodid*, $C_{11}H_{12}N_2O(CH_3)_2J$, gelblichweiſs, amorph; aus Dimethylcytisin und Jodmethyl (Druckflasche, schlieſslich Erwärmen). — 6. *Trimethylcytisinplatinchlorid*, $C_{14}H_{22}N_2OPtCl^1+2^1/_2H_2O$, rötlichgelb, amorph; aus der vorhergehenden Verb. (5) durch Umwandlung in das Chlorid mittels Chlorsilber und Behandeln mit $PtCl_4$. Bei der Spaltung des Dimethylcytisinmethyljodids mittels sehr konz. Kalilauge treten, wie schon erwähnt, Trimethylamin und eine Base der Formel $C_{10}H_{13}NO_2$ auf, so daſs dieselbe etwa nach der Gleichung:

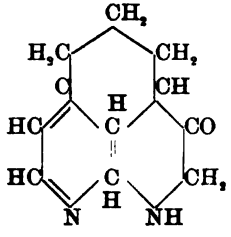
$$C_{14}H_{21}N_2OJ + KOH + H_2O = KJ + N(CH_3)_3 + HCOH + C_{10}H_{13}NO_2$$

erfolgt. — 7. *Acetylcytisin*, $C_{11}H_{12}N_2O.COCH_3$, (F. 208°, in Übereinstimmung mit v. BUCHKA und MAGALHAES), identisch mit Ulexinacetyl (F. 208°), so daſs sich auch hierin die Identität von Cytisin mit Ulexin zeigt. — Eine Konstitutionsformel läſst sich für das Cytisin noch nicht sicher aufstellen, und ist über die Atomlagerung bisher folgendes erwiesen: Das eine der beiden Stickstoffatome ist sekundär, das zweite entweder tertiär oder quaternär gebunden. Das Sauerstoffatom ist weder als Methoxylgruppe, noch als Hydroxyl vorhanden. Eine Carbonylgruppe konnte nicht

nachgewiesen werden. Nach der Dest. mit Natronkalk ist Cytisin ein Pyridinderivat, und dürfte die hierbei auftretende Base $C_9H_{13}N$ zu dem Spaltungsprod. $C_{10}H_{13}NO_2$ (s. o.) in naher Beziehung stehen. Nach den Beziehungen zu dem Nikotin könnte dem *Cytisin* eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



oder



(Ar. **230**. 481—98. 31/10. 92. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Otto Hiller-Bombien, *Beiträge zur Kenntnis der Geoffroyarinden.* Die Geoffroyarinden (Kohlbaumrinden, Wurmrinden), welche bis in die dreifsiger Jahre dieses Jahrhunderts Anwendung fanden, sind jetzt wohl gänzlich aufser therapeutischem Gebrauch. Die Stammpflanze der Geoffroyarinde ist ein zu den Papilionaceen gehöriger Baum mit unpaarig gefiederten, fufslangen Blättern (5—9 Fiederblättchen), mit blafsroten, schmetterlingsförmigen Blüten (in grofsen, aufrechten Rispen), mit von einer harten einfächrigen Hülse umschlossenem Samen. Der Pflanze wurde früher der Name Geoffroya, später der Name Andira beigelegt, und unterscheidet man als wichtigste Rinden die jamaikanischen und die surinamensischen. Vf. beschreibt 18 in der Univ.-Instit.-Sammlung vorhandene Rindenmuster. Das wichtigste Element für die Diagnose der Geoffroyarinde sind die im innersten Teile der Innenrinde liegenden noch nicht obliterierten Siebröhren, welche aus kurzen Gliedern bestehen und alle in ganz bestimmten Zwischenräumen ihre Siebplatten haben. Letztere bilden daher in tangentialer und eine gewisse Strecke auch in radialer Richtung regelmäfsige Reihen, wodurch die Längsschnitte an ein Pallisadenparenchym erinnern. Bei einem dem Kambium zunächst liegenden tangentialen Längsschnitt sieht man die frontalen Durchschnitte der Markstrahlen in regelmäfsigen tangentialen Reihen. Die Markstrahlen sind durch Siebröhren von einander getrennt, welche an diesen Stellen keine Siebplatten haben. In axialer Richtung folgen dann tangentiale Reihen von Siebplatten, Markstrahlen, wieder Siebplatten und so fort. Verfälscht wurde die graue Rinde durch die sogen. „gelbe Geoffroyarinde", welche nach der Meinung BATKA's und nach den vergleichenden Unterss. des Verf. (mit 7 Rindenmustern) sehr wahrscheinlich eine Xanthoxylonrinde ist. Die gelbe Goffroyarinde hat einen sehr bitteren Geschmack und besteht aus meist flachen Stücken von ausgesprochen gelber Farbe. — Chemisch wurden die Geoffroyarinden schon öfters untersucht und hierbei von HÜTTENSCHMID (1824) als Base *Surinamin*, von OVERDUIN (1824) als Base *Geoffroyin* isoliert. Beide Basen scheinen nach den wenigen angeführten Eigenschaften identisch zu sein. — Vf. erhielt bei der chemischen Unters. der Rinde folgende Resultate: 1. Asche: 5,63%; Aschenbestandteile: 0,83% Na_2O; 12,50% K_2O; 6,34% MgO; 71,41% CaO; 0,46% Al_2O_3 + Fe_2O_3; 6,34% P_2O_5; 1,42% SO_3; 0,29% SiO_2; Spuren Mn_2O_3; Spuren Cl. — 2. Feuchtigkeitsgehalt: im Mittel 11,25%. — 3. Fett: 0,45%; 4. Harz: 0,20%; — 5. Amylon: 2,48% — 6. Lignin: 16,65%; — 7. Zellstoff; 29,79%. — Das nach der Methode von HÜTTENSCHMID aus der Rinde gewonnene *Geoffroyin*, $C_{10}H_{13}NO_2$ (F. 257° korr.; 233° unkorr. im Mittel, weifse, glzd. Nadeln, geschmacklos, l. in h. W.; wl. in A.; unl. in PAe., Bzl., Chlf., Ä. etc.) hat den Charakter einer Amidosäure, reagiert neutral und geht mit Säuren sowohl als auch mit Basen krystallin. Verbb. ein. Solche sind: a. *HCl*-

Salz: $C_{10}H_{13}NO_3HCl$ (Nadeln oder Blättchen, sehr labil, zers. sich mit W.); — b. *schwefels. Salz*: lange Nadeln; — c. *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{13}NO_3)_2Cu$, violette Nädelchen bezw. monokline Prismen, swl. in W.) etc. — In MILLON's Reagens ist das Geoffroyin dunkelrot l., und ruft die Lsg. im Spektrum eine Verdunkelung von der FRAUNHOFER'schen D-Linie bis zur H-Linie hervor, so daſs das Rot allein sichtbar bleibt. Dieselbe Absorptionserscheinung zeigt u. a. das Tyrosin, und sprechen auch die übrigen Rkk. dafür, daſs Geoffroyin dem Tyrosin homolog, und zwar *Methyltyrosin*, $C_9H_{10}(CH_3)NO_3$, ist. Eine weitere vergleichende Unters. ergab die Identität des Geoffroyins mit dem Ratanhin und dem Angelin, und da es ferner Vf. gelang, das Methyltyrosin in der Rinde von Andira anthelmintica nachzuweisen, so erscheint es zweckmäſsig, die Benennungen Surinamin, Geoffroyin, Ratanhin, Angelin fallen zu lassen und dem Körper den Namen *Andirin* zu geben. (A. **230**. 513—48. 31/10. [2/.7]. 92. Dorpat. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. Beckurts, *Über den Alkaloidgehalt der Rinde von Strychnos Nux vomica und der Samen von Strychnos potatorum L. fil.* Während nach F. A. FLÜCKIGER (**92**. II. 578) resp. D. STEIGERT in dem Holze von Strychnos Nux vomica 0,2285% Strychnin und 0,077% Brucin, ferner nach HOOPER in den Blättern der Strychnos Nux vomica 1/3% Brucin und kein Strychnin sich befinden, fanden Vf. und C. VILMAR in der Rinde von Strychnos Nux vomica in Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer Arbeit von M. J. SMITHE neben geringen Spuren Strychnin nur Brucin. — Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes wurden zunächst 10 g gepulverte Rinde mit 10 g gelöschtem Kalk und wenig W. vermischt, mit Ä. extrahiert, der Rückstand des Ätherauszuges mit verd. Salzsäure aufgenommen, das braune Filtrat mit Ammoniak alkalisiert, mit Chlf. und des Ammoniaks das Alkaloidgemisch in 10 ccm 1/10 Normal-Salzsäure aufgenommen und mit 1/10 Normal-Alkali zurücktitriert.

Es ergaben sich unter der Annahme, daſs Strychnin und Brucin zu gleichen Mengen anwesend sind, in 3 Versuchen 1,632, 1,66, 1,649% Alkaloid. — Bei Titration der, wie früher (**90**. II. 477) beschrieben, gereinigten Alkaloidsalzlsg. mit Ferrocyankaliumlsg. (14 ccm 0,1 Strychnin entsprechend) in stark salzsaurer Lsg. trat schon mit 0,2 ccm mit Eisenchloridpapier Blaufärbung ein, so daſs Strychnin nur in sehr geringer Menge vorhanden sein konnte. — In dem aus 100 g Rinde erhaltenen Alkaloidgemisch lieſs sich Brucin leicht nachweisen, dagegen wurde mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erst dann eine äuſserst schwache Strychninrk. erhalten, als durch Behandlung des Alkaloidgemisches mit Chlorwasser das Brucin als ll. Dichlorbrucin abgetrennt war. Hieraus ergiebt sich, daſs sich in dem Alkaloidgemisch auf je 40 Teile Brucin weit weniger als 1 Teil Strychnin befand. — In den Samen von Strychnos potatorum L. fil. konnten in Übereinstimmung mit FLÜCKIGER und MAISCH weder Strychnin, noch Brucin gefunden werden. (Ar. **230**. 549—52. 31/10. [15/7.] 92. Braunschweig. Lab. f. pharm.- u. techn.-Chemie d. techn. Hochsch.) WACHTER.

J. E. Gerock und **F. J. Skippari**, *Über den Sitz der Alkaloide in Strychnossamen.* Hinsichtlich des Sitzes der Alkaloide im Strychnossamen sind besonders die Arbeiten von ALEX. ROSOLL und von LINDT zu bemerken. Ersterer fand Strychnin und Brucin innerhalb der Wandverdickungen, ROSOLL dagegen im Zelleninhalte. Die von diesen Forschern angewendeten Erkennungsmethoden (Rkk. auf Brucin mit konz. Selensäure und 1/5 Salpetersäure: auf Strychnin mit Ceriumsulfat und konz. Schwefelsäure, resp. mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat) haben u. a. den Nachteil, daſs konz. Schwefelsäure auf das Endosperm heftig zerstörend einwirkt und aufserdem eine vorhergegangene Lsg. der Alkaloide verlangen. Indem diese Lsgg. in der konz. Säure sehr rasch diffundieren und das ganze Präparat färben, läſst sich nicht erkennen, wo die Färbung zuerst auftrat. Aufserdem geben Schnitte in reiner konz. Schwefelsäure allein schon Rosa- bis Violettfärbung, was selbst bei den Samen von S. potatorum,

welche keine Spur von Alkaloiden enthalten, beobachtet wurde. Die Alkaloide sind in dem *Endosperm* zu suchen, da der Gehalt an 5 und mehr Prozenten in dem winzigen Embryo und der dünnen Hülle mit dem haarähnlichen Belag allein nicht vorhanden sein kann. Das Endosperm der Brechnufs ergab einen Wert für D^{15}. 1,334, die Durchnittszelle desselben einen Rauminhalt von 0,000 204 75 cmm u. daher ein Gewicht von 0,000 273 14 mg. In einer solchen Durchschnittzelle würden dann bei einem Gesamtalkaloidgehalt von 5 % und bei einem Gewichtsverhältnis 1 : 2 an Strychnin 0,000 004 552 mg und an Brucin 0,000 009 104 mg vorhanden sein. Zur Bestimmung der Alkaloide wählten Vff. das MEYER'sche Reagens (Lsg. von Kaliumjodhydrargyrat), durch welches die Alkaloide an der Stelle unl. und daher fixiert werden, wo sie sich gerade befinden. Mit dem MAYER'schen Reagens mazerierte und dann mit Schwefelwasserstoffwasser behandelte Schnitte zeigten bei S. potatorum, Coffea, Elaeis, Phytelephas keine Schwärzung, dagegen bei S. Nux vomica und S. Ignatii. Es waren die Hohlräume der Zellen mit schwarzer körniger Substanz durchsetzt, die Wände dagegen hell geblieben, und ist daher anzunehmen, dafs die Alkaloide ausschliefslich in dem Inhalt der Endospermzellen, nicht aber in deren Wänden gelagert sind. Die Alkaloide finden sich in der Zelle sowohl im Protoplasma, resp. Zellsafte, als auch in den darin emulgierten Öltröpfchen, und scheint ein gewisser Bruchteil des Gesamtalkaloidgehaltes in besonderer Form im Fette gelöst zu sein. (Ar. **230**. 555—60. 31/10. [10/8.] 92. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) WACHTLER.

P. Schützenberger, *Konstitution der Peptone* (vgl. **92**. II. 481). Die jetzigen Mitteilungen des Vfs. beziehen sich wie die früheren nur auf das Pepton des Fibrins aus Pferdeblut. Dieses Pepton, durch achttägige Digestion des Fibrins mit Pepsin und Salzsäure bei 40° dargestellt und durch die theoretische Menge Silberoxyd von der HCl befreit, ist nicht homogen. Wenn man nach Konzentrierung der Fl. auf dem Wasserbade bis zu halbsirupförmiger Konsistenz mit steigenden Mengen starken A. fraktioniert fällt, so erhält man Ndd., die mehr und mehr in wss. A. l. werden, und deren gesamte Menge ungefähr $^4/_5$ des ganzen Peptons ausmacht. Das letzte Fünftel bleibt in Lsg., wenn man so viel A. zusetzt, dafs ein Gemisch von 85—90%ig. A. entsteht. Diese verschiedenen Ndd. haben nicht genau dieselbe Zus., der Vergleich derselben läfst sie aber als Gemisch homologer Verbb. erscheinen. Der flockige Nd., der sich anfänglich nach Zus. von 2 Vol. A. bildet, giebt Werte, die sich durch $C_{29}H_{51}N_8O_{13}$ ausdrücken lassen, während die Totalität des Nd. oder das Mittel zur Formel $C_{31}H_{55}N_8O_{13}$ führt. Der in A. l. Teil scheint etwas mehr H zu enthalten, die Analysen geben den Ausdruck $C_{30}H_{56}N_8O_{13}$.

Alle diese verschiedenen Verbb. geben beim Erhitzen mit Baryt auf 180° Ammoniak, Kohlensäure, Essigsäure und einen festen Rückstand, der aus einem Gemisch von Amidosäuren besteht. Die Zus. derselben schwankt wenig von einem Prod. zum anderen und läfst sich durch die allgemeine Formel $m(C_9H_{18}N_2O_5)$ ausdrücken. Bestimmte Resultate liefsen sich indes auf diesem Wege nicht erhalten, bessere erhielt Vf. durch Anwendung von Phosphorwolframsäure, von der KÜHNE bereits gezeigt hat, dafs sie, selbst in grofsem Überschusse angewandt, das Fibrinpepton nicht vollständig fällt. Nach den Verss. des Vfs. überschreitet die Menge des Nd. niemals die Hälfte der angewandten Substanz. Der in der Kälte flockig abgeschiedene Nd. bäckt auf dem Wasserbade zu einer knetbaren M. zusammen und läfst sich mit Baryt zersetzen, so dafs man unl. phosphorwolframsauren Baryt und l. organische Substanz erhält. Man erhält so eine fast farblose, zerreibbare, in W. l. u. nicht hygroskopische M. Der durch Phosphorwolframsäure fällbare Teil des Fibrinpeptons ist sauerstoffreicher als der nicht fällbare Teil. Der sauerstoffreichere Teil spielt dem O-ärmeren Teile gegenüber die Rolle eines Alkohols und enthält den Überschufs von O in Form von Hydroxyl. Das Fibrin selbst wäre eine Art von zusammengesetztem Ä., der sich durch Pepsin verseifen läfst und sich unter Auf-

nahme von W. in zwei Teile spaltet, die beide Ureïde sind, d. h. die Elemente des Harnstoffs enthalten. (Cr. **115**. 764—68. [14/11*. 92.].) SACHSSE.

Joseph Klein, *Über das Santonin I.* Die bisherigen Unterss. über das Santonin ergaben folgendes: 1. Santonin ist ein unter dem Einfluſs des Lichtes und der Wärme je nach der jedesmaligen Anwendung, äuſserst variabler Körper. — 2. Es ist ein Lakton, giebt mit Basen santoninsaure Salze und wird aus der Santoninsäure durch Abspaltung von 1 Mol. W. wieder zurückgebildet. — Santonin enthält eine Ketongruppe. — 4. Santonin wird durch HJ zu santoniger Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, reduziert. — 5. Die santonige Säure enthält keine Ketongruppe mehr, dagegen eine sekundäre Alkoholgruppe, liefert kein Lakton und wird durch Wärme in Propionsäure, $C_3H_6O_2$, und Dihydrodimethylnaphtol, $C_{12}H_{14}O$, gespalten. Das aus letzterem erhaltene Dimethylnaphtalin entspricht dem Dibromnaphtalin mit beiden Bromatomen in p-Stellung in demselben Ringe. — 6. Die santonige Säure spaltet mit $Ba(OH)_2$ (Bleibad) Dimethylnaphtol ab und bildet beim Destillieren über Zinkstaub Dimethylnaphtalin und Propylen. — 7. Dihydrosantinsäure, Hyposantonin und Isohyposantonin liefern mit Permanganat p-Dimethylphtalsäure. — 8. Aus Santin-, Isosantinsäure, Dihydrosantin- und Dihydroisosantinsäure entsteht beim Destillieren mit Baryt Äthyldimethylnaphtalin. (P. GUCCI und GRASSI-CRISTALDI). — Hinsichtlich der Konstitution des Santonins, für welches CANNIZARO, sowie GUCCI und GRASSI-CRISTALDI zwei verschiedene Formeln aufstellten, ist hervorzuheben, daſs in dem cyklischen Kern zwei Methylgruppen in p-Stellung stehen, und daſs die Carboxylgruppe der Santoninsäure mit einem der beiden Kohlenstoffatome verbunden ist, welche in dem Äthyldimethylnaphtalin die Äthylgruppe ausmachen. Die empirische Formel (I) des Santonins ergiebt sich demnach zu.

Die Bildung des Naphtalinringes kann, da man zu obigen Naphtalinderivv. nicht durch einfache Rkk. gelangte, auch unter den herrschenden Umständen erst vor sich gegangen sein, und kommt Vf. in Rücksicht auf die Abspaltung von stets drei Kohlenstoffatomen aus der santoninigen Säure bei Bildung der Naphtalinverbb., ferner auf die Zahl 15 der Kohlenstoffatome und auf das gleichzeitige Vorkommen von Lineol neben Santonin in dem Wurmsamen, zu der Ansicht, daſs das Santonin in naher Beziehung zu den Terpenen steht. Das Verhältnis $3.C_5H_8$ zu den Elementen des Santonins ist ein vollkommen analoges:

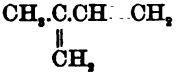
$$3.C_5H_8 = C_{15}H_{24} \text{ Kohlenwasserstoff.}$$

$C_{15}H_{22}O$ Ketokohlenwasserstoff.
$C_{15}H_{22}O_2$ Oxyketokohlenwasserstoff.
$C_{15}H_{20}O_4$ Carboxyoxyketokohlenwasserstoff (Santoninsäure).
$C_{15}H_{18}O_3$ Santonin (Lakton).

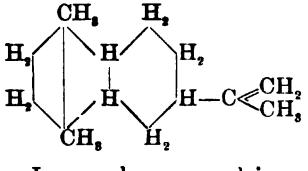
Es erscheint hiernach das Santonin als das Lakton der Säure vielleicht einer eigentümlichen Campherart. Nimmt man für das System C_5H_8 die Formel (II) an, von welcher die Terpene abgeleitet werden, so läſst sich für den KW-stoff des Santonins folgende Formel (III) finden.

I

II



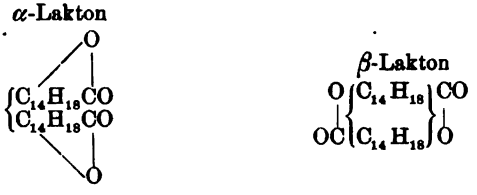
III



Ein solches System kann durch Umlagerung eine Isopropylgruppe und isomere Formen erhalten, und erscheint das Santonin entsprechend der Beziehung der Ter-

pene zum Paracymol als das *Lakton* einer *Ketooxyhexahydrodimethylnaphtalinpropionsäure.*

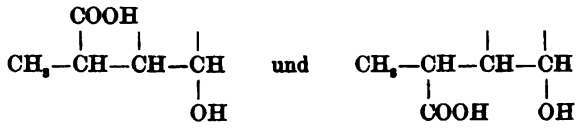
Den KW-stoff $C_{15}H_{24}$ nennt Vf. Santogenen, die Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, Ketooxysantogenensäure oder Oxyhydroxysantogenensäure. Das Santonin ist dann *Ketosantogenenlakton* oder *Oxosantogenenlakton.* — Verhalten des Santonins gegen Reduktionsmittel: 1. Natrium in alkoh. Lösung bewirkt Reduktion des Santonins zu *Dioxysantogenensäure*, $C_{15}H_{11}OH(CHOH)(HO_2H)$, (F. 162—164° unscharf, weifse, spitzige Krystalle, ll. in A., Ä., l. in h. W.). — 2. Höchst konz. Jodwasserstoffsäure bei Ggw. von noch überschüssigem amorphen Phosphor bewirkt beim Erwärmen energische Red. unter Bildung von *Oxysantogenensäure*, $C_{15}H_{15}OH(CH_2)(CO_2H)$, (F. 174°, Nädelchen aus verd. A., Bzl.), verschieden von der santonigen Säure CANNIZARO's. — 3. Beim Eintragen von reichlich Zinkstaub in die heifse Lsg. von Santonin (15 g) in Eg. (100 g) und 96%iger A. (50 g) entsteht neben einem sich am Sonnenlicht gelb färbenden Körper (F. 163—164°, noch nicht untersucht) *α-Santogendilakton*, $(C_{15}H_{18}O_2)_2$, F. 200 bis 201°, weifse Nädelchen mit einem Stich ins Gelbe oder Gelbgrüne aus A.). Durch Zusatz von Säuren zur alkal. Lsg. dieses Laktons entsteht das *β-Santogendilakton*, $(C_{15}H_{18}O_2)_2$ (F. 260—261° unter Gelb- und Braunfärbung, weifse Nädelchen aus h. A., h. E., wl. in A.). Stereoisomerie scheint nach Vf. bei beiden Laktonen ausgeschlossen und wird ein laktidartiges Lakton angenommen, so dafs folgende Formeln resultieren:



Die aus den Reduktionsversuchen erhaltenen Resultate entsprechen bekannten Thatsachen aus analogen Prozessen, harmonieren aber mit den Ergebnissen der Unterss. der italienischen Chemiker nicht; es müfsten denn vier Santoninabkömmlinge mit der Bindung CH_2—CHOH angenommen werden, von welchen zwei labile unter Wasserabspaltung in ihre Hypoverbindungen übergehen. — Weitere Unterss. beschäftigen sich mit dem Verhalten des Santonins gegen Phosphorpentachlorid, Brom und Halogenwasserstoffsäure. (Ar. **230**. 449—513. 31/10. [8/8.] 92. Darmstadt.) WACHTER.

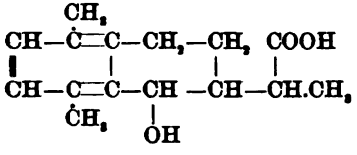
G. Grassi-Cristaldi, *Fumaroide und maleinoide Struktur einiger Santoninderivate*, Die grofse Ähnlichkeit, die zwischen den Hyposantoninen und den Santononen besteht, und die noch augenscheinlichere zwischen entsprechenden Oxysäuren liefs den Vf. von Anfang an vermuten, dafs die Santonone das Resultat der Vereinigung zweier gleicher Hyposantoninreste seien, verbunden durch das C-Atom, das im Santonin in Ketonform ist. Die Umwandlung der Santononsäure und Isosantononsäure durch Elimination der Elemente des W. in Isosantonon zeigt, dafs dieses Lakton die stabile Verbindungsform ist, wie auch das analog aus Hyposantoninsäure und Isohyposantoninsäure entstehende Isohyposantonin stabil ist. Aufserdem zeigt die bekannte Thatsache, dafs durch Einw. von HCl und Methylalkohol sowohl auf Santonon, als auf Isosantonon derselbe Methyläther und folglich dieselbe Säure entsteht, eine Rk., die ihr vollkommenes Gegenbild in der Entstehung der Dihydrosantinsäure aus Hyposantonin und Isohyposantonin findet, dafs die Ursache der Umwandlung des Santonons in Isosantonon und des Hyposantonins in Isohyposantonin in der Atomgruppe liegen mufs, welche die Laktonverkettung bildet, und dafs mit Elimination des alkoh. Hydroxyls die Ursache der Umwandlung des einen in das andere Isomere aufhört.

Die Hyposantoninsäure und die Santononsäure sind beständig bis zu dem Punkte, wo die erste bei 100° W. verliert, und die zweite bei 215° schm. Dagegen wandeln sich Isohyposantoninsäure und Isosantononsäure in das entsprechende Lakton bei gewöhnlicher Temperatur und in wenig Stunden um. Die einfachste Erklärung für dieses Verhalten ist, dafs in den ersten Oxysäuren die Entfernung zwischen dem alkol. Hydroxyl und dem Carboxyl gröfser ist als in den zweiten, was man durch die folgenden Schemata ausdrücken kann:

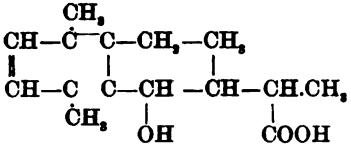


Für die Hyposantoninsäure (stabile Form) erhält man somit I, für die Isohyposantoninsäure (labile Form) II und für die entsprechenden Laktone III und IV.

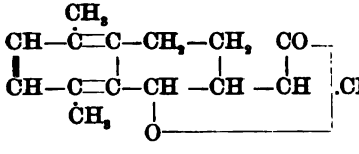
I



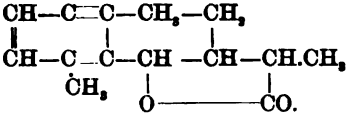
II



III

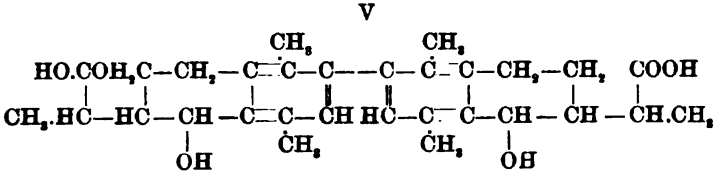


IV

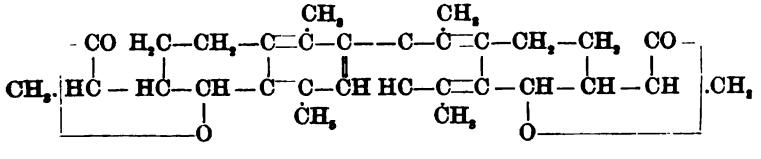


Mit der Annahme der von BAEYER vorgeschlagenen Nomenklatur kann man die für Hyposantoninsäure angenommene Form als die fumaroide und die für die Isohyposantoninsäure angenommene Form als maleinoide bezeichnen. Dehnt man diese Betrachtungen auch auf die Santononsäuren und die entsprechenden Laktone aus, so erhält man V für die Santononsäure (fumaroide Form), VI für das Santonon, VII für die Isosantononsäure (maleinoide Form) und VIII für das Isosantonon:

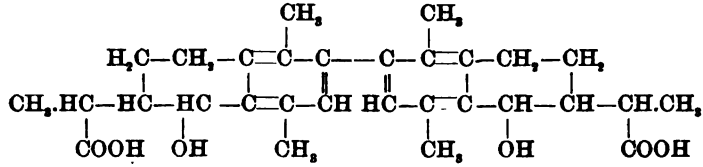
V



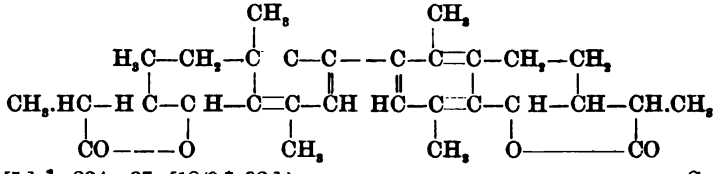
VI



VII



VIII



(RAL. [5.] **1**. 234—37. [18/9.* 92.].) SACHSSE.

G. Grassi-Cristaldi, *Oxydationsprodukte der Santononsäuren.* Vf. berichtet in dieser vorläufigen Mitteilung, daſs er durch Oxydation der Santononsäure und der Isosantononsäure wahrscheinlich *Di-p-dimethylphtalsäure* erhalten habe. (RAL. [5.] **1**. 255—57. [2/10.* 92.].) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Kr., *Gärung in der Hefezelle.* Man nimmt vielfach an, daſs die Zerlegung des Zuckers im Innern der Hefezelle stattfindet, wohin der Zucker durch Diffusion durch die Membran gelangt. Vf. führt dem gegenüber an, daſs zuckerhaltige Früchte, deren Fruchtschale unverletzt ist, im Innern Alkoholgärung zeigen können, während Hefezellen nur auf der Oberfläche wahrnehmbar sind. Es findet also die Zerlegung durch die Hefe mittels Kontaktwirkung statt. So wenig aus der lebenden Rübenzelle ohne weiteres Zucker herausdiffundiert, so wenig findet während der Gärung eine Diffusion von Zucker ins Innere der lebenden Hefezelle statt. Zum Belege dieser Behauptung führt Vf. an, daſs eine Hefe weder Zucker, noch A. enthalte, und daſs lebende Hefezellen nicht einmal die leicht diffusiblen Anilinfarbstoffe hindurchlassen, also auch Zucker und andere diffusible Stoffe nicht ohne weiteres aufnehmen werden. Gegen die Annahme, daſs die Zuckerzerlegung innerhalb der Hefezelle, in dem Raume zwischen der Zellwand und dem Protoplasma stattfindet, spricht ferner die von Nägeli hervorgehobene Essigätherbildung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hefe und Essigbakterien in derselben zuckerhaltigen Fl. Essigäther bildet sich nur, wenn Essigsäure und A. im Entstehungszustande zusammenkommen. Werden beide von demselben Organismus gebildet, so wäre die Entstehung des Ä. innerhalb der Zelle denkbar. Da aber die Hefe nur A. bildet, die Bakterien nur Essigsäure, so wäre die Verb. beider nur auſserhalb der Zelle möglich, folglich muſs auch ihre Entstehung auſserhalb der Zellen erfolgen. Vf. hält ferner nach gewissen Verss. von HAYDUCK die Entstehung von Eiweiſssubstanzen aus Amiden auſserhalb der Zelle für möglich, so daſs auch die Zerlegung des Zuckers durch die Zellwand hindurch nicht unmöglich ist.

Gegen die Annahme einer Diffusion des Zuckers sprechen auſserdem viele Erfahrungen, die man bei den Gärvorgängen gemacht hat. Der Diffusionsaustausch ist um so energischer, je gröſser die Differenz in der Konzentration der Diffusionsflüssigkeiten ist. Die Gärung müſste um so intensiver sein, je konzentrierter die Zuckerlösung ist, was aber nicht zutrifft.

Aus allen diesen Thatsachen schliefst Vf., dafs die ältere Ansicht über die Zers. des Zuckers im Innern der Hefezelle fallen zu lassen sei, wogegen der Ref. in unserer nächsten Quelle (WINDISCH) bemerkt, dafs die ganze Frage durch die Ausführungen des Vf. keineswegs gelöst sei. (Amerikanischer Bierbrauer; WBr. **9**. 1238—40. 4/11. 92.) SACHSSE.

Maurice Arthus und **Adolphe Huber**, *Gärung durch geformte und ungeformte Fermente.* Fluornatrium in der Gabe von 1% hebt sofort und endgültig die Gärungen durch geformte Fermente auf, ohne die Gärungen durch ungeformte Fermente zu beeinträchtigen, so dafs man dadurch beide Klassen von Erscheinungen unterscheiden kann. Zusatz von 1% NaF schützt organische Substanzen vor jeder Fäulnis selbst bei 40—45°. Milch, Blut, Transsudate, Harn, Galle, Früchte, Fragmente von tierischen Geweben, Speichel, Pankreas, Gelatine etc. zeigten mit 1% NaF nach monatelangem Stehen bei 40° weder Geruch, noch die für die Entwicklung der Mikroben charakteristischen Erscheinungen. Zucker bleibt ebenfalls unverändert. Milchsäureferment wird durch NaF zerstört etc. Vff. zählen noch viele andere Prozesse auf, die, sofern sie durch Mikroorganismen bedingt sind, durch Zusatz von NaF verhindert werden, sofern sie aber durch l. Fermente entstehen, durch NaF keine Verzögerung oder Verhinderung erfahren. GAUTIER macht dazu die Bemerkung, dafs die schädliche Wirkung der Fluoride auf das Leben organisierter Fermente schon längst bekannt und therapeutisch und industriell ausgenutzt sei. Dafs die Diastase und Enzyme von Fluoriden nicht beeinflufst werden, ist ebenfalls bekannt, man weifs auch, dafs Pepsin Fleisch bei Gegenwart von A., Salicylsäure und selbst von Cyanwasserstoffsäure verdaut. (Cr. **115**. 839—41. [14/11.*] 92.) SACHSSE.

H. Möller, *Über den Zellkern und die Sporen der Hefe.* Aus Färbungsverss. schliefst Vf., dafs die Hefen keine Sporen bilden, auch keinen Ascus besitzen, wie DE BARY und REES annehmen, ebensowenig ein Sporangium, als welches BREFELD die Zellen mit diesen Gebilden auffafste, dafs überhaupt eine Fruktifikationsform nicht vorhanden sei. Vf. untersuchte weiter, wie es mit dem Zellkerne der Ustilagineenhefen bestellt ist, und fand, dafs auch hier jede Hefenzelle einen Kern besitzt. Da mit der Gleichheit des Sprossungsprozesses, dem Vorhandensein nur eines Zellkernes u dem Fehlen eigentlicher Fruktifikationsorgane kein morphologischer Unterschied mehr zwischen den Ustilagineensporidien u. den Kulturhefen vorhanden ist, so ist definitiv nach BREFELD's Vorschlag das Genus Saccharomyces zu streichen. (CBk. **12**. 537—50. 19/10. [3/9.] 92. Greifswald.) PROSKAUER.

Calmette, *Beitrag zum Studium der Stärkefermente. Die chinesische Hefe.* Die Darst. des A. aus Reis in China beruht auf der Anwendung eines speziellen Fermentes, das durch Symbiose einer Hefe, der *Amylomyces Rouxii*, mit mehreren verschiedenen Alkoholhefen wirkt. Die erstere Hefe sondert eine Diastase, die *Amylase* ab, welche die Reisstärke in gärbaren Zucker umwandelt, u. die alkoh. Hefen bewirken darauf den Zerfall des letzteren in A. Das chinesische Verf. der Gärung ist ein sehr primitives und fehlerhaftes, weil bisher die Gärungserreger, die dabei in Betracht kommen, noch nicht bekannt waren. Die Alkoholausbeute, welche aus geschältem Reis erzielt wird, kann 40,9% der angewandten Stärke betragen. Die in China verwendeten Hefearten entwickeln sich noch bei 12—13% A. der Gärflüssigkeit. Vf. beschreibt die biologischen und morphologischen Eigenschaften des Amylomyces Rouxii sehr genau. (AIP. **6**. 604—20.) PROSKAUER.

C. Tröster, *Zur bakteriologischen Technik. I. Verfahren zur schnellen Untersuchung vieler Bakterienpräparate.* Auf einem Objektträger sind 11 vertikale und 6 horizontale Linien in ca. 6 mm Abstand eingeritzt; dieselben schliefsen also 50 quadratische Felder von 6 mm Seitenlänge ein. Am oberen Rande sind die horizon-

talen Zwischenräume von 1—5, die vertikalen Zwischenräume von 1—10 beziffert. Zum Gebrauche werden so viele Felder, als Kulturen untersucht werden sollen, mit Wassertröpfen mittels einer Platinöse versehen. Die Tröpfchen werden mit Spuren des zu untersuchenden Materials beschickt, was am besten mit einem Platindraht geschieht. Hierbei legt man den Objektträger auf eine schwarze Unterlage. Das Fixieren geschieht durch 5 Minuten langes Erhitzen bei 120—130°. Darauf wird gefärbt, abgespült, getrocknet, mit Cedernöl bedeckt und ohne Deckglas untersucht. Bei warmer Färbung erhitzt man die Farblsgg. im Reagensglase.

II. *Verschluſs für Flaschen, welche Farblösung und Pipette enthalten.* Auf ein Glasrohr, welches den Flaschenhals (von 15—20 mm Weite) nicht ganz ausfüllt, wird ein Stück Gummischlauch gezogen; letzterer muſs sich leicht anschlieſsend in die Flaschenöffnung eindrehen lassen. Das 10 cm lange Glasrohr ist oben zugeschmolzen. Das Ende der Pipette, welche lose in der Flasche steht, ragt um einige Zentimeter aus derselben hervor und wird von der Höhlung des oben beschriebenen Rohres aufgenommen. (CBk. **12**. 627—28. 5/11. [21/9.] 92. Berlin.) PROSKAUER.

Theobald Smith und **V. A. Moore**, *Zur Prüfung der Pasteur-Chamberland-Filter.* Anknüpfend an die entsprechende Mitteilung von GILTAY und ABERSON zur Prüfung von Filtereinrichtungen teilen Vff. ein einfacheres Verf. mit. Eine Filterkerze wird umgekehrt in ein groſses, aber ziemlich enges Reagensglas geschoben, letzteres am Ende mit Watte versehen und trocken sterilisiert. Eine Reinkultur von Bakterien in Bouillon wird in die Kerze mittels sterilisierter Pipette eingefüllt. Durch einen Luftdruckapparat preſst man die Fl. von innen nach auſsen, stellt den Apparat in den Brütschrank und beobachtet, ob die filtrierte Bouillon sich infolge von Bakterienentwicklung trübt oder klar bleibt. Durch die Vorrichtung kann man auch feststellen, in welcher Zeit die Bakterien durch die Filterwände hindurchwachsen. Bei zwei Versuchen thaten dies Hogcholerabacillen in 5 und 10 Tagen. Aus diesen Ergebnissen schlieſsen Vff., daſs die Poren der Pasteur-Chamberlandfilter gröſser sind, als die meisten Bakterien. (CBk. **12**. 628—29. 5/11. [13/9.] 92. Washington.) PROSKAUER.

J. Forster, *Über die Entwicklung von Bakterien bei niederen Temperaturen.* Vf. hat Bakterienarten kennen gelernt, welche noch bei 0° sich zu vermehren vermögen. Dies steht auch im Einklang mit Erfahrungen aus dem täglichen Leben, denn selbst bei auf Eis gehaltenen Speisen spielen sich Fäulnisvorgänge ab, oder entwickeln sich Bakterien. Vf. hat seine ersten Beobachtungen über die Entwicklung von Bakterien bei 0° an leuchtenden Bacillen gemacht.

Die allmähliche Vermehrung von bestimmten Bakterien auf Nahrungsmitteln, die in der Kälte aufbewahrt werden, ist auch der Grund für die bekannte, aber bisher in verschiedener Weise gedeutete Thatsache, daſs gefrorenes Fleisch etc. nach dem Auftauen meist unerwartet rasch verdirbt. Zur *Konservierung von Nahrungsmitteln* sind daher niedrigere Temperaturen als 0° anzuwenden; neben Kälte wird, um den Effekt zu sichern, trockene Luft in den Konservierungsräumen vorhanden sein müssen, da Wasserarmut der Bakterienentwicklung an und für sich hinderlich ist. Diese Bedingungen zu schaffen, kann der Technik nicht schwer fallen; ja dieselbe hat jene bereits erfüllt, da die aus Norwegen eingeführten Schellfische durch —20 bis 40° Kälte steif gefroren u. bei —8 bis 15° C. während des Transportes in Kühlräumen, deren Luft trocken ist, aufbewahrt werden. Jedenfalls ist dieses Verf. der von LIEBREICH empfohlenen Konservierung mit Borsäure vorzuziehen. Es ist anzuraten, daſs Fang, Tötung und Gefrierenlassen der Fische in möglichst kurzer Zeit auf einander folgen, und diese nicht etwa nach dem Schlachten noch lange Zeit an der Luft liegen bleiben, wodurch der Konservierungseffekt oft in Frage gestellt werden kann.

Das Vorkommen bei Eistemperaturen wachsender Bakterienarten ist aber auch für die *bakteriologische Wasseruntersuchung* von Wichtigkeit, denn das Versenden von Wasserproben in Eis oder das bisweilen geübte Aufbewahren derselben im kühlen Raume ist für die bakteriologische Unters. eine Fehlerquelle, auf die die Wenigsten bisher Rücksicht genommen haben. (CBk. **12**. 431—36. [20/8.] 92. Amsterdam.) PROSKAUER.

Adolf Heider, *Über die Wirksamkeit der Desinfektionsmittel bei erhöhter Temperatur*. Die Verss. wurden an Sporen und sporenfreiem Material angestellt und auf die verschiedensten der gebräuchlichen Desinfektionsmittel ausgedehnt; es zeigte sich dabei der eminente Einfluſs, welchen die Wärme auf das schnelle Abtöten der Keime ausübt. Für die Praxis der Desinfektion werden auch nur solche Mittel in Betracht kommen können, welche schnell und sicher wirken. Wo es sich um Abtötung von Sporen handelt, soll man h. Fll. anwenden. Letztere sind insbesondere geeignet für kleinere Gegenstände, für die Abgänge des Kranken, für die Wäsche u. dergl. Für letztere empfiehlt sich das Lysol, welches behufs Reinigungin 1—3%iger Lösung ausreicht und zur Abtötung in noch verdünnteren Lagg. angewandt werden kann. Blutbefleckte Wäsche lege man ca. 6 Stunden in ca. 1% Lysollsg., erhitze dann für ½ Stunde zum Sieden, worauf man wie gewöhnlich zu Ende wäscht. (AH. **15**. 341—86. Wien. 1892. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

F. Kohrer, *Versuche über die desinfizierende Wirkung des Dermatols*. Vf. kann die Angaben von HEINZ und LIEBRECHT (**91**. II. 274), daſs das in gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. Dermatol bei inniger Vermengung mit dem Nährsubstrat ihre antibakterielle Eigenschaft entfaltet, nicht bestätigen. Das Dermatol besitzt, wie dies von den Wismutverbb. bereits bekannt ist, zwar eine gewisse fäulnishemmende Wirkung, — Fleisch, welches mit Dermatol bestreut war, nahm keinen Fäulnisgeruch an —, bei Suspension in Bouillon oder Gelatine trat aber keine keimtötende, nicht einmal eine hemmende Wirkung zu Tage. Bei Milzbrandbacillen, die Vf. anwandte, nahm die verflüssigte Gelatine eine braune Färbung an, die auch bei Bism. subnitric. eintrat. (CBk. **12**. 625—26. 5/11. [16/9.] 92. Zürich.) PROSKAUER.

Percy F. Frankland und **Marshall Ward**, *Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von der Bakteriologie des Wassers*. Auf Veranlassung der Londoner Royal Society haben die Vff. einen Bericht über das Vorkommen und die Biologie vornehmlich der pathogenen Bakterien abgestattet. Der Bericht umfaſst die Litteratur seit dem Jahre 1881 und giebt zunächst eine Zusammenstellung derjenigen Schizomyceten, welche bisher in natürlichen Wässern gefunden worden sind. Was nun die Vitalität der pathogenen Bakterien betrifft, so darf man die Unters. darüber nicht etwa in der Weise ausführen, daſs man dieselben in ein gegebenes W. setzt, sie daselbst eine Zeit lang läſst u. ihre relative Zunahme, bezw. Abnahme während einer bestimmten Zeit einfach feststellt. Das W. ist nämlich ein sehr variables Medium, da Flusswässer in ihrer Zus. nicht gleich sind, aber auch die Bakterien stellen gewisse Anforderungen an dasselbe, um gedeihen zu können. Wenn man daher pathogene Bakterien in ein W. hinein bringt, so dürfe man nicht erwarten, bei allen Verss. konstante Ergebnisse zu erhalten. Die Verhältnisse werden noch komplizierter, wenn das W. mit (voraussichtlich gut angepaſsten) Mikroorganismen verschiedener Spezies bereits bevölkert ist, denn die Biologie lehrt, daſs die konkurrierenden Mikroorganismen neben einander nicht existieren können, ohne ihr gegenseitiges Wohlbefinden zu beeinträchtigen. Das W. selbst beeinfluſst die lebenden Protoplasmaklümpchen, die man in dasselbe bringt, nicht nur mechanisch, sondern ganz besonders physikalisch und chemisch; auch die gel. Gase üben ausgesprochene Wirkungen aus (z. B. O und CO_2), desgleichen die suspendierten Stoffe und besonders die Temperatur des W. Schlieſslich ist auch das Licht von einem gewissen Einfluſs.

Wenig festgestellt ist die Wirkung mechanischer Störungen im W. (Wellenschlag, Stürzen des W. über Wehre oder Fälle u. dergl.). Das destillierte W. ist nur für gewisse Kontrollversuche über die Lebensfähigkeit pathogener Bakterien zu benutzen. Auch das sterilisierte W. ist nur cum grano salis anzuwenden, denn die meisten Untersucher stimmen darin überein, daſs die pathogenen Formen in diesem länger lebensfähig bleiben, als vor der Sterilisation. Dann ist auch im Auge zu behalten, daſs die Resultate anders ausfallen müssen, je nachdem man durch Hitze oder Filtration sterilisiert, weil in beiden Fällen die Konstitution des W. geändert werden kann. Jedenfalls ist aber die zweite Art ein besseres Verf. für den vorliegenden Zweck, wie das Erhitzen.

Man darf ferner schlieſsen: 1. daſs die nach der Gelatineplattenmethode erhaltenen Resultate im Durchschnitt zu niedrig ausfallen werden; 2. daſs mehrere Forscher zu hohe Temperaturen für die Vergleichung mit dem, was in den natürlichen Wässern vor sich geht, angewendet haben; 3. daſs viele Resultate beeinträchtigt wurden durch geringe Mengen sehr konz. Nährmaterials, die mit den zur Infektion angewandten pathogenen Keimen in das W. eingeführt wurden; 4. daſs die mit destilliertem W. ausgeführten Verss. mit groſser Vorsicht aufgenommen werden müssen und von geringem praktischen Werte sind, und 5. daſs das Gleiche von dem sterilen W. gilt 6. Es ist nicht richtig, die Mineralwässer als notwendig frei von lebensfähigen pathogenen Keimen zu betrachten, ebensowenig wie vorauszusetzen, daſs W. in Gestalt von Schnee, Eis, Hagel oder Regen nicht im stande sei, während einer Epidemie die Ansteckung zu verbreiten, u. daſs thatsächlich jedes beliebige W. lebende pathogene Keime von einer Stelle zur anderen übertragen kann. 7. Die Zeiten, während welcher pathogene Bakterien im W. leben können, sind verschieden und sind u. a. abhängig von der Natur und Kraft der Keime, ob dieselben Sporen bilden oder nicht, von der bakteriologischen und chemischen Beschaffenheit des W., von der Art der Verunreinigung und der Temperatur. 8. In allen gewöhnlichen Wässern sterben die pathogenen Keime entweder früher oder später ab, mit oder ohne vorherige zeitweilige Vermehrung je nach den Bedingungen, die denselben dargeboten werden.

Die Cholerabacillen vermögen im Trinkwasser sich nicht nur zu erhalten, sondern auch zu vermehren und besitzen im allgemeinen geringere Widerstandsfähigkeit, als die Typhusbacillen, letztere können sich bis zu drei Monaten im W. erhalten. Das letztere gilt vom Milzbrand; die Erysipelaskokken leben im Trinkwasser nur bis zu fünf Tagen. Mikrococcus tetragenus kann sich 18—30 Tage in den verschiedenen Wässern erhalten, der Tuberkelbacillus lebte 115 Tage in destilliertem W. u. 95 Tage im Fluſswasser, Staphylococcus pyogenes aureus soll mehr als 19 Tage im Fluſswasser gelebt haben, der Drüsenbacillus 50 Tage, Hühnercholera 30 Tage, Schweinerotlauf 17 Tage u. der Bacillus der Mäuseseptikämie 20 Tage. (Proc. Royal Soc. **51**. Nr. 310. 183; NRd. **7**. 600—2. 19/11. 92.) PROSKAUER.

P. Frankland, *Zersetzung des Mannits und der Dextrose durch den Bacillus aethaceticus.* Nachdem Vf. früher (**92**. I. 143. 859. 897) die Vergärbarkeit von Mannit, Glycerin, glycerinsaurem Kalk und Dextrose durch den Bacillus aethaceticus festgestellt hatte, bestimmte er jetzt quant. den Verlauf der Gärung u. die dabei entstehenden Gase. Die Legg. wurden 3%ig. angewendet. Obgleich bei Mannit und Dextrose die gleichen Gärungsprodukte auftraten, nämlich Essigsäure, Ameisensäure, A., CO_2 und H_2, waren ihre Mengenverhältnisse verschieden. Dextrose lieferte mehr Essigsäure als Mannit; 400 ccm einer 3%ig. Mannitlsg. lieferten bei 75tägiger Gärung bei 36° 1257 ccm Gas ($CO_2 + H_2$), ferner 1,22 g A., 0,35 g Essigsäure u. 0,35 g Ameisensäure. Da ein Teil von CO_2 u. der H_2 von einer Zers. der Ameisensäure ($CH_2O_2 = CO_2 + H_2$) herrührt, so würde sich die Gesamtmenge der Ameisensäure auf 1,41 g berechnen. Die Vergärung des Mannits verläuft daher nach der Gleichung:

$$3C_6H_{14}O_6 + H_2O = C_2H_4O_2 + 5C_2H_6O + 5CH_2O_2 + CO_2,$$

während für Dextrose folgende Gleichung gilt:

$$5C_6H_{12}O_6 + 4H_2O = 4C_2H_4O_2 + 6C_2H_6O + 8CH_2O_2 + 2CO_2,$$

wenn auch hier H_2 in Ameisensäure umgerechnet wird. In beiden Fällen war noch eine geringe Menge einer festen, in Ä. unl. Säure entstanden. Vf. hebt hervor, daſs der Pneumoniecoccus (**92.** I. 217) dieselben Gärungen hervorruft, und glaubt, daſs wahrscheinlich auch noch andere Bakterienarten dieselben herbeiführen können. (CBk. **12.** 436—37.) PROSKAUER.

O. Löw, *Über einen Bacillus, welcher Ameisensäure und Formaldehyd assimilieren kann.* 0,5%ige Nährlsgg. von formaldehydschwefligsaurem Natron mit 0,2% KH_2PO_4, 0,1% $(NH_4)_2HPO_4$ mit 0,01% $MgSO_4$ und $CaCl_2$ an der Luft frei hingestellt, lieſsen nach 1—2 Wochen Bakterientrübung wahrnehmen, die sich allmählich zu häutigen Flocken von schwach rötlicher Farbe entwickelte. Wurde die obige Nährlösung mit einer fauligen Peptonlösung infiziert, so kam nur der rötliche Bacillus fort. Derselbe gedieh noch besser auf einer Lsg. von 0,5% Natriumformiat; auch Methylalkohollsg. (0,5%) lieſs die Bacillen fortkommen. Vf. denkt sich die Assimilierung der Ameisensäure durch das Bakterium zu Formaldehyd in der Weise, daſs sich zuerst Glyoxylsäure bildet ($2CH_2O_2 = CHO—COOH + H_2$), u. letztere unter CO_2-Abspaltung in Formaldehyd übergeht. (CBk. **12.** 462—65. [14/8.] Oktober. 92. München.) PROSKAUER.

Ed. Germano, *Der Bacillus membranaceus amethystinus mobilis.* Vf. fand diesen Bacillus in der Luft; er ist aërob, beweglich, membranbildend, hat amethystviolette Farbe, verflüssigt langsam Gelatine und koaguliert Milch; Kartoffelkulturen sehen braun aus. In absol. A. ist der Farbstoff löslich; dampft man die Lsg. ab, so wird der Farbstoff in A. unl. gemacht, indem die dabei koagulierten Verunreinigungen ihn umhüllen und festhalten. Verd. A. l. den Farbstoff aber wieder auf. In Ä. ist der Farbstoff mit Lilafärbung l., während die alkoh. Lsg. violett bis himmelblau ist. (CBk. **12.** 516—19. Oktober. [8/9.] 92. Neapel.) PROSKAUER.

H. Hankin und **F. F. Wesbrook**, *Über die Albumosen und Toxalbumine des Milzbrands.* Der Milzbrandbacillus vermag ein proteolytisches Ferment zu isolieren, welches Albumosen zu bilden im stande ist, aus Stoffen des Nährmaterials; jene haben keine immunisierende Kraft. Eine andere, ohne Hilfe der Diastase gebildete Albumose, die aus den Peptonen gebildet ist, hat diese Fähigkeit u. erzeugt bei milzbrandempfänglichen Tieren oft Vergiftungserscheinungen. Bei Tieren, welche eine gewisse Immunität gegen Milzbrand besitzen, wie die Ratte, der Frosch, der Krebs, wirkt diese Albumose wie ein energisches Toxin. Junge, gegen Milzbrand empfängliche Ratten können aber damit nicht vergiftet werden. (AIP. **6.** 633—50.) PROSK.

Arnold Palleske, *Der Keimgehalt der Milch gesunder Wöchnerinnen.* In der Milch auch völlig gesunder Frauen finden sich häufig, vielleicht in der Hälfte aller Fälle, Mikroorganismen vor. Dieselben gehören zu den Kokken, und zwar, soweit Vf. seine Unterss. zu Grunde legen darf, lediglich zu der Unterart des Staphylococcus pyogenes albus. Ob dieselben durch den Blutstrom nach der Drüse hingetragen werden oder von aufsen in dieselbe einwandern, ist zweifelhaft. Die Entscheidung muſs weiteren Verss. anheimgestellt werden. Sicher aber können ziemlich zahlreiche Staphylokokken in der Milch der Brustdrüse vorkommen, ohne daſs Erscheinungen von Mastitis oder Allgemeinerkrankungen hervortreten. (VAr. **130.** 185—95. 9/11. 92.) SACHSSE.

J. Ferran, *Eine neue chemische Eigenschaft der Cholerabakterien.* Die Cholerabacillen erzeugen in schwach alkalischer, mit Milchzucker versetzter Bouillon so viel

Milchsäure, um dem Nährboden saure Rk. zu erteilen. Läfst man eine schwach alkal. Milchzuckerbouillonkultur bei 30° C. stehen, so bekommt man ein schwimmendes, aus „grofsen Kommabacillen bestehendes Mycoderma", wobei man im Innern der Bacillen deutlich 1—2 kleine, glänzende, sporenähnliche Gebilde sehen kann, die den Farbstoff nicht so gut aufnehmen wie die Bacillen, und frei werden, wenn man die Kultur öfters schüttelt, so dafs sich das „Mycoderma" l. Man kann Bouillonkulturen jahrelang aufbewahren, wenn die Luft sich durch den Wattepfropf erneuern kann, ohne dafs die Bacillen absterben, in Milchzuckerbouillon stirbt der Bacillus nach schnellem üppigen Wachstum schnell ab. (Rev. scienc. méd. Barcelona. 1892. Nr. 17. CBk. **12**. 630—31. 5/11. 92.) PROSKAUER.

Odo Bujwid, *Eine neue biologische Reaktion für die Cholerabakterien.* Vf. will die Fähigkeit der Jodoformdämpfe, Cholerabacillen an der Verflüssigung der Gelatine zu hemmen, während dies bei anderen ähnlichen Bakterienarten nicht der Fall ist, dazu benutzen, um jene zu diagnostizieren. Gieſst man mit einer mit Kommabacillen infizierten Nährgelatine eine Platte u. hängt über die Gelatineschicht ein kleines Röhrchen mit Jodoformdämpfen, so verflüssigen die Cholerabakterien in den entwickelten Dämpfen während 10—15 Tagen die Gelatine gar nicht, während in einem Kontrollvers. ohne Jodoform schon eine Verflüssigung am zweiten Tage stattfindet. Die Menge der Jodoformdämpfe, die hier von Einfluſs ist, ist so gering, dafs durch die Wage eine Abnahme des Jodoforms nicht konstatiert werden kann. Nach 10—15 Tagen fängt die Verflüssigung selbst unter dem Jodoformeinflusse wieder an. Campher, Naphtalin, Chlorkalk, Terpentinöl, Thymol, Phenol haben nicht eine solche Wirkung, Jod wirkt etwas, aber schwächer. Der Bacillus von FINKLER-PRIOR, METSCHNIKOFF, MILLER, DENNECKE verflüssigen unter dem Einflusse des Jodoforms die Gelatine schon am dritten Tage. Die unter Jodoformwirkung flüssig gewordene Gelatine bleibt klar, die Kontrollprobe ohne CHJ_3 wird trübe. (CBk. **12**. 595—96. 31/10. [24/9.] 92. Warschau.) PROSKAUER.

Max Dahmen, *Die Nährgelatine als Ursache des negativen Befundes bei Untersuchung der Fäces auf Cholerabacillen.* Die Züchtung der Bakterien erfolgt gewöhnlich auf einer „schwach alkal." Gelatine. Vf. wollte den Alkaleszenzgrad ermitteln, der den Cholerabacillen am zuträglichsten ist. Für die Unters. von Fäces auf Choleravibrionen eignet sich am besten eine 1% Soda enthaltende Gelatine; ein schwach alkal. Nährboden ist absolut ungeeignet für dieselben. Dies ist weiterhin ein Fingerzeig, wie die von HEIM (**92**. II. 725) angegebene Methode zur Ermittelung der Kommabacillen in grofsen Wassermengen zu modifizieren wäre. Aus dem Bedarf an hoher Alkaleszenz erklären sich auch manche negative Befunde bei Fäcesunterss., die sonst sicher positiv ausgefallen wären. Als Indikator bei Feststellung der Alkaleszenz soll man neutrales Lackmuspapier benutzen, wozu man die Lackmuslsg. nach MOHR herstellt. Man geht von einer vorher völlig neutralisierten Gelatine aus. (CBk. **12**. 620—22. 5/11. [13/10.] 92. Crefeld.) PROSKAUER.

Max Gruber und **Emil Wiener**, *Cholerastudien. I. Über die intraperitoneale Cholerainfektion der Meerschweine.* Vff. haben die Verss. von R. PFEIFFER (**92**. I. 484) und von SCHOLL u. HÜPPE (**92**. II. 795) nachgeprüft. Zunächst beschreiben dieselben die Eigenschaften von Choleravibrionen verschiedener Abstammung und glauben, aus den vergleichenden Studien über Wachstumsverhältnisse, Aussehen etc., dafs unter der Bezeichnung „Choleravibrio" mehrere, allerdings sehr nahe verwandte Arten begriffen werden. Alte Laboratoriumssorten von Cholerabacillen waren selbst in Dosen, die das Vielfache der von PFEIFFER letal gefundenen betrugen, wirkungslos. Eine Passage durchs Ei (nach HÜPPE) machte die eine der Kulturen wieder virulent; diese Passage war übrigens durchaus nicht bei allen Sorten notwendig, um tödliche Erkrankung der Meerschweinchen herbeizuführen. Entgegen der Ansicht

von Pfeiffer kommen die Vff. zu dem Schlusse, dafs die Leibesbestandteile der Vibrionen mit der typischen Erkrankung der Versuchstiere nichts zu thun haben, sondern, wie dies von den Bakterienproteïnen bekannt ist, nur fieberhafte Erscheinungen hervorrufen. Erst durch die Lebensthätigkeit der parasitisch vorhandenen Vibrionen werden die den Tieren verderblichen Substanzen gebildet. Hat eine Kultur infolge höheren Alters ihre Virulenz eingebüfst, so ist damit nicht auch dauernd die Virulenz der Generation verloren. Beim Choleravibrio hat man Virulenz der Race und Generation von Virulenz der einzelnen Vegetation zu unterscheiden. Die aërobe Kultur, auch der virulentesten Rasse, behält nur durch kurze Zeit ihre Virulenz; nur im Zustande vollster Jugendkraft sind die Bacillen vollvirulent u. vermögen auch ohne ihre Stoffwechselprodukte zu infizieren. Bei fortgesetzter u. ununterbrochener Übertragung von Tier zu Tier nimmt die parasitäre Befähigung der Choleravibrionen ab. Will man, von einer bestimmten Stammkultur ausgehend, die Krankheit fortpflanzen, dann mufs man die Vibrionen zeitweilig auf totem Substrate bei reichlichem Luftzutritte züchten. Die aërobe Existenz ist die den Kommabacillen zuträglichste. Unter solchen Bedingungen lebend gewinnt die Generation in kurzer Zeit ihre Lebenseigenschaften wieder und damit auch die Fähigkeit, in winziger Menge dem Tiere einverleib zu parasitieren. Die einzelne aërobe Kultur behält ihre volle Virulenz nur durch wenige Stunden, wenn ihr die Möglichkeit gegeben ist, einen frischen Nährboden zu besiedeln, behält sie die volle Ansteckungsfähigkeit bei. Dadurch kann man in gewissem Sinne die Cholera als eine miasmatisch-kontagiöse Krankheit hinstellen.

Was die Giftbildung anbetrifft, so schliefsen Vff., dafs es das Wachstum auf dem besonders geeigneten Nährboden, Mischung von Eiweifs u. Eigelb, war, welches sowohl die Giftbildung, als die Virulenzsteigerung bewirkte. Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff scheinen darauf keinen Einfluſs zu haben. Vff. konnten aus nicht mit Cholera infizierten Eiern Extrakte herstellen, welche ganz dieselben stürmischen Erscheinungen hervorriefen, wie die Extrakte aus infizierten Eiern. Die immunisierenden Stoffe der Cholerakulturen sind verschieden von den Giftstoffen der Bakterien. (AH. **15**. 241—313. Wien. Hyg. Inst.) Proskauer.

C. Fränkel, *Über das Verhalten der Cholerabakterien auf gesalzenem Caviar.* Der Caviar stammt aus denjenigen Teilen des Landes, die in diesem Jahre einen bevorzugten Choleraherd gebildet haben, steht in unmittelbarer Beziehung zum Fluſs und wird in ungekochtem Zustande genossen. Deshalb hat Vf. einige Versuche über die obige Frage angestellt und ermittelt, dafs die Kommabacillen selbst in grofsen Mengen auf gesalzenem Caviar verhältnismäfsig rasch zu Grunde gehen. Nach 24 Stunden sind dieselben nur noch in seltenen Ausnahmen nachzuweisen und nach 48 Stunden abgestorben. Worauf diese Thatsachen zurückzuführen sind, läfst Vf. unerörtert; neben dem Einfluſs des Salzes kommt wohl auch dem sehr beträchtlichen Fettgehalte eine Bedeutung zu. Im übrigen ist der Caviar keineswegs steril, es konnten auf demselben vielmehr sehr viele Mikroorganismen, darunter namentlich Hefekeime aufgefunden werden. (Hyg. Rundschau **2**. 965. 15/11. Marburg.) Prosk.

Physiologische Chemie.

W. C. Stal, *Über die Lokalisierung der Alkaloide in der Pflanzenzelle.* Es liegen bisher kaum Unterss. darüber vor, in welchen Teilen der Pflanzenzelle die Alkaloide ihren Sitz haben. Wertlos sind hier Unterss. an totem Material, wo infolge Diffusionserscheinungen Bestandteile ihren Ort verändert haben können. Dies trifft auch für den von Errera mittels Jodjodkalium geführten Nachweis von Colchinín im Zellinhalt zu. Es gelingt, Plasma und Zellsaft zu trennen mittels Plasmolyse nach de Vries (Pringsh. Jahrb. **26**. Heft 4), nämlich durch Behandeln mit Salpeter-

lösung. Dabei trennt sich einmal das Plasma von der Zellwand und die Vakuole vom Plasma, ohne abzusterben, noch umgeben von seiner spezifischen Wandung *(Tonoplast)*. Vf. nimmt 30%ige KNO_3-Lsg. und wäscht damit erst die Schnitte, um aus den durchschnittenen Zellen den Inhalt zu entfernen. Nun beobachtet er u. Mk. die Einw. von Reagenzien, am besten Jodjodkalium und MAYER's Reagens in 30%iger KNO_3-Lsg. Untersucht wurden so Epidermiszellen des Blattstiels von Conium maculatum und Fußzellen der Haare von Nicotiana tabacum. Bei beiden fanden sich die betr. Alkaloide im Inhalt der Vakuole gel. (NedPh. **4**. 333—44. Nov. 92.) MUHLERT.

Krause, *Blaugefärbte Zellen in der Kleberschicht von Roggenkörnern*. Die Farbe des Roggenkorns ist gewöhnlich graugelb bis tiefbraun, aber auch blaugrüne Färbungen kann man zuweilen beobachten. Werden von diesen blaugrünen Stellen Schnitte angefertigt, so kann man sehen, daß einzelne Kleberzellen deutlich blaugefärbt sind. Bei Behandlung mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure geht die blaue Farbe in Rosarot, mit Alkalien in Gelb über. Zerreibt man blaugrüne Roggenkörner und prüft das Mehl nach der VOGEL'schen Methode — 2 g Mehl werden mit einer Mischung von 70% Weingeist und 5% HCl längere Zeit bei 30—40° digeriert — so nimmt die salzsaure Fl. deutlich eine rosarote Färbung an. Das Vorkommen von blaugefärbten Kleberzellen ließ sich bei ungarischem, amerikanischem, russischem und sog. Donauroggen beobachten, am häufigsten bei dem letzten. (PCH. **33**. 684. 24/11. 92.) SACHSSE.

G. Bertrand und **G. Poirault**. *Farbstoff des Pollens*. Das Carotin, $C_{26}H_{38}$, dem die Möhren ihre Farbe verdanken, und das man neben Chlorophyll in den grünen Organen aller Pflanzen findet (vgl. **90**. I. 162), ist auch der Farbstoff des Pollens. Das Carotin findet sich in dem dicken Öle, das die Oberfläche der Pollenkörner bedeckt. Ausgenommen hiervon sind die trocknen Pollenkörner (Urticaceen, Gramineen), die ihre blaßgelbe Farbe der Cuticularisierung der äußeren Membran verdanken. Als Material für ihre Unters. diente den Vff. die Pollen von Verbascum thapsiforme, die mit PAe. behandelt wurden. Die Krystallisation des Carotins aus diesem Extrakt war durch die Menge Fett unmöglich, und es wurde deshalb die Jodverb. $C_{26}H_{38}J_2$ desselben dargestellt, von der freilich nur 0,0299 zur Analyse verwendet werden konnte. (Cr. **115**. 828—30. [14/11.* 92.].) SACHSSE.

Leon Lilienfeld und **Achille Monti**, *Die mikrochemische Lokalisation des Phosphors in den Geweben*. Vff. benutzten das molybdänsaure Ammoniak, das mit phosphorsauren Salzen in salpetersaurer Lsg. einen sich ziemlich schnell entwickelnden Nd. bildet, hingegen mit den Anhydridformen der Phosphorsäure oder mit organ. Formen derselben nur dann eine Fällung giebt, wenn sich aus denselben Orthophosphorsäure abgespalten hat. Wenn man einen phosphorsäurehaltigen Gewebsteil in eine salpetersaure Lsg. von Ammoniummolybdat legt, so wird die Molybdänsäure an denjenigen Stellen, wo sich Phosphorsäure befindet, niedergeschlagen. Der entstehende Nd. ist gelb, also nicht ohne weiteres wahrnehmbar, er muß erst durch eine chem. Rk. in einen gefärbten Körper verwandelt werden. Als solche Rk. benutzten Vff. die Reduktion, und zwar mit Pyrogallol, womit braune bis schwarze Färbungen entstehen. In den meisten Zellkernen und Geweben tritt die Phosphorsäure nicht im freien Zustande, sondern in mehr oder weniger fester organischer Verb. auf. Bei der Unters. zeigte sich indes, daß bei Einw. des Ammoniummolybdates und nachheriger Reduktion nicht nur da, wo sich Phosphate befinden, eine Färbung entsteht, sondern daß auch ein Teil der organisch gebundenen Phosphorsäure und sogar Metaphosphorsäure reagiere. Wahrscheinlich erfolgt in diesen Fällen während der Digestion mit dem Molybdat eine Umwandlung in Orthophosphorsäure.

Zur Ausführung der Beobachtung benutzten Vf. meist frische (nicht gehärtete) Organe, doch geben auch mit A. gehärtete Präparate ziemlich gute Bilder. Die Zeit, während welcher die Präparate in der Lsg. des Molybdats verweilen müssen, hängt

von dem chemischen Zustande der vorhandenen Phosphorsäure ab. Ist in den Organen freie Phosphorsäure enthalten, so genügt schon ein Augenblick, um sie mikrochemisch zu fällen. Ist dagegen die Phosphorsäure an organ. Atomkomplexe gebunden, so hängt die Zeit von der Festigkeit der Bindung ab. Nachdem die Stücke genügend lange mit dem Molybdat in Berührung waren, werden sie bis zum Verschwinden des gel. Molybdats ausgewaschen, was man am besten durch Zusatz von Pyrogallol zum Waschwasser prüft. Dann kommen die Stücke in 20%ige Lsg. von Pyrogallol. Dasselbe reduziert die gebildete Phosphormolybdänsäure, und es entsteht demgemäfs an den phosphorreichen Stellen des Präparats eine gelbe, braune oder schwarze Färbung. Die Stücke dürfen nicht zu lange mit dem Pyrogallol in Berührung bleiben, weil die ursprüngliche Intensität der Färbung dadurch abnimmt. Das Pyrogallol wird wieder bis zum Verschwinden der Reduktion mit Ammoniummolybdat im Waschwasser ausgewaschen, und das Präparat wird in W. untersucht. Bleiben die Stücke zu lange im W. liegen, so wird die Färbung blasser. Schöne Dauerpräparate erhält man, wenn man in Canadabalsam nach vorheriger Entwässerung mit A. und Klärung mit Xylol einschliefst.

Vff. teilen nun die Resultate mit, die sie bei Anwendung ihrer Methode auf pflanzliche u. tierische Gewebe erhalten haben. Die zahlreichen Einzelbeobachtungen lassen hier keinen Auszug zu. Als allgemeines Resultat drängte sich den Vff. bei Sichtung ihrer Beobachtungen noch folgendes auf. Man sieht, dafs die Zellkerne der entwicklungsfähigen jungen Zellen immer sehr phosphorsäurereich sind, dafs aber in den Zellen, bei denen die Fortpflanzungsfähigkeit in den Hintergrund tritt, um einer spezifischen Funktion Platz zu machen, der Zellkern seinen Phosphor gröfstenteils verliert. Es ist also der Gedanke kaum abzuweisen, dafs der Phosphorgehalt ein steter Begleiter des Fortpflanzungsvermögens ist, ein Gedanke, der übrigens auch durch andere Beobachtungen bestätigt wird, z. B. ARENDT, das Wachstum der Haferpflanze 1859. (RAL. 1. II. 310—15. [6/11.* 92.]; Z. 17. 410—24. 17/11. 92. Berlin. Physiol. Inst.) SACHSSE.

J. Behrens, *Die Tabakspflanze.* Die im Verhältnis zu der aus ihnen erwachsenden Pflanze aufserordentlich kleinen Samen enthalten 3—10% W. In Prozenten der Trockensubstanz sind enthalten:

	Rohfett	Eiweifs	Asche	Rohfaser	Unbestimmt
Hesselhurster	35,20	21,91	3,75	17,27	21,87
Virginia	—	25,24	4,43	—	—

Nikotin fehlt in dem Samen. Der Chlorgehalt der Virginiasamen betrug 4,28 auf 1000 Teile Trockensubstanz der Samen, der Chlorgehalt der Hesselhurster nur 0,85 auf dieselbe Menge. Die Keimung der Samen ist sehr häufig eine ungleichmäfsige, weshalb der Tabaksbauer die Samen im Wasser einquellt und im Zimmer ankeimen läfst, um dann erst auszusäen. Dabei sind Verletzungen und Verlust an Aschenbestandteilen unvermeidlich, weshalb man sich zur Anzucht der leicht zu beschaffenden einfachen Mistbeete bedienen sollte. Bis zur Vollendung der Keimung lebt der Same von seinen Reservestoffen, Öl und Eiweifs, die aufgelöst werden. Amide konnten dabei nicht nachgewiesen werden, weil sie vermutlich mit dem N-freien Reservematerial immer zu Eiweifs regeneriert werden. Erst als nach wochenlanger Kultur im CO_2-freien Raume die N-freien Bestandteile veratmet waren, gelang es, Asparagin in den Keimlingen reichlich nachzuweisen, das auch in den Blättern der erwachsenen Pflanzen vorhanden ist und sich reichlich während des Trocknens der geernteten Blätter in diesen anhäuft. Die bald nach dem Auftreten der Wurzelhaare im Rindenparenchym von Wurzel u. Stengel, sowie in den Nerven der Keimblätter und in der Epidermis derselben, nicht im Mesophyll auftretenden Nitratmengen deuten auf den Beginn der Bildung organischer N-Verbb. im Blatte.

Vf. beschreibt nun das Wurzelsystem der Pflanze, worauf wir hier nicht weiter eingehen können. Bei der flachen Bewurzelung des Tabaks ist es ohne Zweifel ratsam, die Düngung nicht allzutief unterzubringen, und besonders gilt dies für die Kalidüngung, da es darauf ankommt, dem Tabak möglichst viel aufnehmbares Kali zuzuführen, um ihn leicht verbrennlich zu machen. Nach früheren Unterss. von BLOT nimmt vom Tage des Aussetzens an bis zu einem gewissen Zeitpunkte der prozentische Gehalt der Blätter an organisch-sauren Kalisalzen zu, um dann, wenn das Maximum erreicht ist, wieder abzunehmen. Dieses Maximum tritt 60—80 Tage nach dem Aussetzen ein. Indes fand Vf., dafs auch die Tabakspflanze von dem allgemeinen Gesetze, dafs jugendliche Pflanzenteile besonders reich an Kali sind, keine Ausnahme macht, und dafs es wenigstens unter hiesigen Verhältnissen ganz unmöglich ist, dafs der Tabak nach dem Setzen an prozentischem Gehalt an Kali noch zunimmt bis zu einem erst nach 60—80 Tagen eintretenden Maximum. Die untersuchten Sorten waren Connecticut und Sumatra. Die Setzlinge waren am 18. April in ein Mistbeet ausgesät und am 30. Mai zum Aussetzen in das freie Land reif. An diesem Tage wurden sie geerntet und der Analyse unterworfen. Trotz des hohen Chlorgehaltes, der jedenfalls auf den Chlorgehalt der Komposterde zurückzuführen ist und nach dem Aussetzen in's freie Land auf einen verschwindend geringen Prozentsatz herabgedrückt sein würde, brannte der Tabak sehr gut und liefs sich leicht zu einer weifsen Asche veraschen. Dieser leichten Verbrennlich entsprach denn auch ein überraschend hoher Prozentgehalt an Kali, der in den Blättern alles bisher Bekannte — Tabake überseeischer Länder enthalten bis zu 5% Kali — bis um das Doppelte übertraf. (LVSt. **41**. 191—206. Karlsruhe 1892. Landw.-botan. Vers.-Anstalt.) SACHSSE.

Th. Schloesing fils und **Em. Laurent**, *Fixierung von freiem Stickstoff durch die Pflanzen.* Die Verss. wurden in einem stickstoffreichen Boden angestellt, und zwar einmal nach der direkten Methode, d. h. durch Messung des in der begrenzten Atmosphäre vor und nach dem Versuche befindlichen Stickstoffes, dann nach der indirekten Methode, durch Bestimmung des anfänglichen und des endlichen N-Gehaltes in Pflanze, Boden und Nährstofflsg. Das Resultat war, dafs unter den Bedingungen des Versuches weder Hafer, noch sonstige Gramineen, noch Raps, noch Kartoffeln Stickstoff in wahrnehmbarer Menge fixiert haben. (Cr. **115**. 659—61. [31/10.* 92.].) SACHSSE.

Th. Schloesing fils und **Em. Laurent**, *Fixierung von freiem Stickstoff durch die Pflanzen.* Vff. haben vor einiger Zeit (**92**. I. 170) über Verss. berichtet, aus denen sich die Fähigkeit der Stickstofffixierung durch gewisse niedere Gewächse (Moose, Algen, zum Teil auch Bakterien) ergab. Diese Verss. wurden nun fortgesetzt, und zwar mit weniger mannigfach zusammengesetzten, zum Teil sogar reinen Kulturen. Der zu den Verss. angewandte Boden, war teils ein Untergrund von Montretout (I, II, V—VIII), teils ein fast N-freier Quarzsand (III und IV). Sein Gewicht betrug überall 600 g. Alle Proben, mit Ausnahme von VII u. VIII, wurden mit etwas Bodenaufguſs infiziert. Die Verss. wurden sowohl nach der direkten Methode (Messung des Stickstoffs vor und nach dem Vers.), als nach der indirekten Methode (Bestimmung der Zunahme des N im Boden) ausgeführt. Die Dauer des Vers. betrug bei I und II 6 Monate, bei III und IV 5 Monate, bei V und VI drei Monate, bei VII und VIII 9 Monate. Wie man aus der Tabelle ersieht, wurde auch das Gewicht der neu entstandenen Pflanzenmasse, soweit diese gesammelt werden konnte, und deren N-Gehalt bestimmt. Sämtliche Zahlen bedeuten bei der direkten Methode Kubikzentimeter N, bei der indirekten Methode Milligramme N. O bedeutet oberflächliche Schicht des Bodens von 2—4 mm Stärke, J das Innere, d. h. den ganzen Boden, der unter dieser oberflächlichen Schicht liegt.

	Direkte Methode			Indirekte Methode				
	Zu Anfang	Zu Ende	Mehr zu Anfang	Zu Anfang	Zu Ende	Mehr zu Ende	N in den Pflanzen	Entstandene Pflanzenmasse
I	982,9	931,2	51,7	73,5	O 78,3 / J 57,8 } 136,1	62,6	69,3	1476
II	847,1	817,6	29,5	73,5	O 57,1 / J 57,7 } 114,8	41,3	47,7	1148
III	1047,0	1017,8	29,2	1,0	O 63,2 / J 3,0 } 36,2	36,2	32,8	827
IV	–	—	—	1,0	O 30,4 / J 3,6 } 34,0	33,0	29,7	543
V	1069,5	1069,4	0,1	68,4	O 17,0 / J 51,0 } 68,0	0,4	10,4	193
VI	784,8	785,1	—	66,4	O 17,7 / J 48,8 } 66,5	—	12,8	333
VII	740,3	739,8	0,5	66,4	67,5	—	—	—
VIII	580,1	578,7	1,4	—	—	—	—	—

Die Kulturen in I und II bestanden wesentlich aus einem Gemenge von Nostoc punctiforme und minutum, in III aus fast reinem N. punctiforme, in IV aus demselben weniger rein als die vorigen, in V aus zwei Moosen, Brachythecium rutabulum und Barbula muralis, in VI aus einer fast reinen Oscillarie, Mikrocoleus vaginatus. VII und VIII waren fast ohne Kultur. Durch die Kulturen in I, II, III und IV hatte eine reichliche Fixierung von N stattgefunden. Bemerkenswert ist, dafs bei der Kultur von verwandten Algen in VI keine Fixierung wahrnehmbar war.

An die Mitteilung dieser Thatsachen schliefsen die Vff. einige Bemerkungen zur Abwehr gegen BERTHELOT, worauf auch DUCLAUX das Wort in diesem Streite ergreift, der sich wesentlich um BERTHELOT's, wie es scheint, sehr ängstlich gehütete Prioritätsansprüche in der Fixierungsfrage handelt, und BERTHELOT schliefslich erwidert. (Cr. **115**. 732—38. [7/11.* 92.].) SACHSSE.

A. Prunet, *Auflösung der Stärke in den Pflanzen.* Man nahm bisher allgemein an, dafs die Umwandlung von Stärke in l. Produkte unter dem Einflusse des diastatischen Fermentes erfolge, und dafs zwischen der Produktion an Diastase und der Lsg. von Stärke eine bestimmte Beziehung bestehe. Dieser Auffassung des Vorgangs ist neuerdings von WORTMANN (**90**. II. 821) widersprochen worden, der die Meinung vertritt, dafs die Lsg. von Stärke auch ohne Dazwischenkunft der Diastase durch direkte Einw. des Protoplasmas erfolgen könne. Vf. hat, um einen Beitrag zur Lsg. der aufgeworfenen Frage zu geben, die Kartoffel gewählt, von der bekannt ist, dafs sich die Knospen an der Spitze eher u. schneller entwickeln als die basalen Knospen. Hiernach mufs an der Spitze die Umwandlung der Stärke in l. Stoffe schneller erfolgen als an der Basis, und demnach, wenn die eingangs erwähnte Hypothese richtig ist, an der Spitze auch eine schnellere Diastaseerzeugung erfolgen als an der Basis. Die Verss. gaben dieser Voraussetzung recht. In den Kartoffeln läfst sich eine Beziehung zwischen der Verteilung der Diastase und der der Dextrine und Zucker und folglich auch zwischen Diastase und Stärkelsg. nachweisen. Zwischen der Erscheinung von Diastase in den Knollen und dem Eintritte der Keimung und zwischen der Verteilung derselben und der Stärke der Knospenentwicklung bestehen Beziehungen, die mit den Ansichten WORTMANN's im Widerspruche stehen. (Cr. **115**. 751—54. [7/11.* 92.].) SACHSSE.

Th. Schlösing fils, *Austausch von Kohlensäure und Sauerstoff zwischen den Pflanzen und der Atmosphäre.* Die bisherigen Verss. über die CO_2-Assimilation der Pflanzen sind nicht mit ganzen Pflanzen, sondern mit Pflanzenteilen angestellt und hatten eine Dauer von wenigen Stunden. Vf. hat nun versucht, diese Bestimmungen für ganze Pflanzen und für eine längere Vegetationsdauer auszuführen. Da bei diesen Verss. der Boden nicht auszuschliefsen war, so wurde hierzu ein fast von organischen Substanzen freier Quarzsand ausgewählt und dessen Einfluſs auf die darüber befindliche Atmosphäre bestimmt. Es ergab sich, daſs während der sechswöchentlichen Versuchsdauer der Boden 12 ccm CO_2 entwickelt und ebensoviel O aufnimmt. Die ersten Verss. wurden mit Kresse (Cresson à larges feuilles) und mit Holcus lanatus ausgeführt. Die Samen wurden am 28. April gesäet und am 10. Juni geerntet. Die Resultate der Bestimmungen zeigt die folgende Tabelle:

	Kresse		Holcus	
Gewicht der Samen	43,7 mg		50 mg	
Angewandter Stickstoff	2815 ccm		2725 ccm	
Eingeführte Kohlensäure	1371,8 ccm	1383,8 „	1546 ccm	1558,0 „
Aus dem Boden entweichende CO_2	12,0 „		12 „	
CO_2 am Ende des Vers.	212,3 „		57,0 „	
Verschwundene CO_2	1171,5 „		1501,0 „	
Eingeführter Sauerstoff	915,7 „		911,2 „	
O am Ende des Vers.	2467,4 ccm	2479,4 „	2735,2 ccm	2747,2 „
Von dem Boden absorbierter O .	12,0 „		12,0 „	
Entwickelter O	1563,4 „		1836,0 „	

Das Verhältnis zwischen der verschwundenen CO_2 zu dem entwickelten O ist bei der Kresse 0,75, bei Holcus 0,82. Vf. wird die Diskussion dieses Resultates und die daraus zu ziehenden Schluſsfolgerungen später bringen. (Cr. **115**. 881—83. [21/11.* 92.].)

SACHSSE.

E. Mesnard, *Bildung der Riechstoffe in den Blumen.* Das äth. Öl findet sich hauptsächlich in den Epidermiszellen der Oberfläche der Blumenblätter lokalisiert. Das Chlorophyll scheint in allen Fällen die Muttersubstanz des äth. Öles zu sein. Diese Umwandlung ist verständlich, wenn man bedenkt, daſs die Blumenblätter nichts anderes sind als für eine neue Funktion modifizierte Blätter. Das Chlorophyll findet sich ebenfalls dementsprechend umgewandelt, teils in gerbstoffähnliche Verbb., teils in äth. Öle. Die Entwicklung der Riechstoffe wird nur wahrnehmbar, wenn das äth. Öl sich hinreichend von den intermediären Produkten befreit hat, aus denen es entstanden ist. Das äth. Öl steht im umgekehrten Verhältnis mit der Produktion von Tannin und Farbstoffen in den Blumen. Hieraus erklärt sich, warum die Blumen mit grünen Blättern geruchlos sind, warum die roten und weiſsen Blumen meist Geruch haben, und warum die an Tannin reichen Kompositen unangenehmen Geruch haben. (Cr. **115**. 892—95. [21/11.* 92.])

SACHSSE.

Georg Salomon, *Vorkommen von Glykogen im Blute.* HUPPERT hat neulich (**92**. II. 873) mitgeteilt, daſs er im Blute und im Eiter Glykogen nachgewiesen habe. Verfasser erinnert daran, daſs er bereits 1877 dieselbe Beobachtung gemacht habe. In Verss. an groſsen Hunden erhielt Vf. damals aus künstlich angelegten Abscessen fast regelmäſsig erhebliche Mengen von Glykogen, und auch chronische Abscesse von Menschen wurden mit positivem Erfolge untersucht. Dagegen fehlte das Glykogen in einem eitrigen Ergusse aus der Pleurahöhle. Geringe Mengen von Glykogen enthielt die an weiſsen Blutkörperchen reiche Crusta granulosa des Pferdeblutes. In einer späteren Arbeit berichtete Vf. weiter über das Vorkommen von Glykogen im Schröpfkopfblute von zwei Leukämischen, im Aderlaſsblute eines Rheumatikers, im arteriellen Blute eines Hundes, im menschlichen Leichenblute. Schlieſslich gelang es

dem Vf., Glykogen als fast regelmäfsigen Bestandteil in den eiterigen Sputis von Bronchitikern und Phthisikern nachzuweisen, selbst in putriden und gangränösen Auswurfsmassen war es vorhanden. (CPh. **6**. 512—13. 19/11. 92.) SACHSSE.

C. Eijkman, *Bluntersuchung in den Tropen.* GLOGNER hat in einer Arbeit, über die kurz **92**. I. 823 referiert wurde, die vom Vf. 1889—1890 angestellten Blutuntersuchungen einer absprechenden Kritik unterworfen. Vf. weist diese Kritik zurück und versucht gleichzeitig nachzuweisen, dafs GLOGNER's Mitteilungen weder etwas wesentlich Neues hinzufügen, noch etwas zu ändern vermögen an den schon von MARESTUNG, VAN DER SCHEER und Vf. selbst gewonnenen Resultaten, und nur geeignet sind, Verwirrung zu stiften. (VAr. **130**. 196—204. 9/11. 92.) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Hermerythrin.* In dem Blute von Sipunculus und Phascoloma ist ein roter Farbstoff mit respiratorischen Eigenschaften vorhanden. Das arterielle Blut von Sipunculus sieht rot aus, während das venöse Blut braun ist. Dieses von KRUKENBERG Hermerythrin genannte Pigment hat keine Absorptionsbänder und ist, obwohl eisenhaltig, nicht mit Hämoglobin verbunden. Die Zus. des Hermerythrins wird ungefähr durch die Formel $C_{437}H_{761}N_{135}FeS_2O_{158}$ ausgedrückt. Das Hermerythrin kann in zwei Zuständen bestehen, als Oxyhermerythrin mit Sauerstoff beladen u. als reduziertes Hermerythrin. Das Mittel aus 2 Analysen der Blutasche von Sipunculus ergab folgende Zahlen:

Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	Cl
0,13	3,00	1,65	5,02	44,31	4,78	2,86	38,25.

Aus den Unterss. des Vfs. über die respiratorischen Farbstoffe des Blutes der Invertebraten folgt, dafs mindestens vier eisenhaltige Pigmente darunter vorkommen:

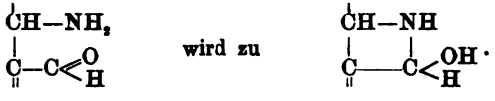
Echinochrom $C_{102}H_{99}N_{13}FeS_2O_{19}$ Chlorocruorin $C_{560}H_{845}N_{143}FeS_3O_{167}$
Hermerythrin $C_{437}H_{461}N_{135}FeS_2O_{168}$ Hämoglobin $C_{600}H_{960}N_{154}FeS_3O_{179}$.
(Cr. **115**. 669. [31/10.* 92.].) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *γ-Achroglobin.* An die schon früher (vgl. **92**. II. 835) beschriebenen *α*- und *β*-Achroglobine schliefst Vf. ein drittes, das *γ*-Achroglobin aus dem Blute der Tunikaten. Die Globuline l. sich in Alkalicarbonaten und Phosphaten, ihre Lagg. in neutralen Salzen koagulieren durch die Wärme, sie werden gefällt durch überschüssiges Magnesiumsulfat und durch Chlornatrium. Als Ausdruck für die Zus. des *γ*-Achroglobins läfst sich die Formel $C_{721}H_{915}N_{194}SO_{188}$ geben. Das *γ*-Achroglobin besteht in zwei Zuständen als *γ*-Oxyachroglobin und als reduziertes *γ*-Achroglobin. Es verbindet sich mit Methan, Kohlenoxyd und Acetylen, und diese farblosen Verbb. sind im Vakuum dissociierbar. 100 g des *γ*-Achroglobins absorbieren 149 ccm O. In einer verd. Lsg. von Mg-Sulfat zeigt *γ*-Achroglobin $[\alpha]_D = -63°$. (Cr. **115**. 738. [7/11.* 92.].) SACHSSE.

R. Emmerich, J. Tsuboi u. Steinmetz, *nebst Bemerkungen von* **O. Loew**. *Ist die bakterientötende Eigenschaft des Blutserums eine Lebensäufserung oder ein rein chemischer Vorgang? Untersuchungen über die Natur der mikrobiciden Eiweifskörper des Serums.* Ein sehr energisch mikrobentötendes Hundeblutserum, das durch Dialyse und Filtration vom Globulin befreit wurde, gab mit A. einen Nd., der, in W. gel., zwar keine tötende Wirkung auf Typhusbacillen ausübte, dieselben aber sich nicht vermehren liefs. Dies letztere fand jedoch statt, sobald die Serumalbuminlsg. auf 100° erwärmt worden war. Dagegen erlangte die Lsg. des Serumalbumins eine stark bakterientötende Wirkung, sobald man jene mit Zusatz von 0,004—0,005% Kalilsgg. ausführte. Die Intensität der Wirkung einer solchen Alkalialbuminlsg. kam der Wirksamkeit des Blutserums in mehreren Verss. ganz oder nahezu ganz gleich. Vff. glauben, dafs durch diese Thatsachen die Richtigkeit der theoretischen Voraussetzung

bestätigt werde, daſs die durch die Prozeduren der Reingewinnung des Serumalbumins verminderte Labilität und Aktivität desselben durch vorsichtige Behandlung mit verd. Alkalilsgg. wieder regeneriert werden kann. Wurde das Kali aus den Lsgg. durch Dialyse entfernt, so verlor die Albuminlsg. ihre baktericide Fähigkeit, besaſs aber immer noch eine entwicklungshemmende. Beide Eigenschaften wurden durch Kochen der Alkaliserumalbuminlsg. ganz vernichtet.

Die Beobachtung, daſs durch Verb. mit Alkali ein inaktiver Eiweiſskörper zu einem bakterienfeindlichen werden kann, giebt O. Loew Veranlassung, in der chem. Litteratur Analogien zu suchen, daſs verd. Laugen auch anders als bloſs neutralisierend wirken können. Beispiele, wo aus stabilen Verbindungen Atomgruppen regeneriert werden, welche unter Umständen eine bedeutende Labilität annehmen, bietet die Sprengung von Laktamverbb. durch Alkalien, wie dies Vf. am Anthranil zeigt. Es sei nun der Fall denkbar, daſs es labile Eiweiſskörper giebt, in denen bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien labile Amidogruppen regeneriert werden. Vf. kommt auf seine über das „aktive Eiweiſs“ aufgestellte Theorie zurück, wonach das aktive Pepton durch Kondensation des Aldehyds der Asparaginsäure in den Pflanzenzellen zu stande kommt. Alle Stoffe, welche bei groſser Verd. noch in Aldehydgruppen eingreifen, als auch diejenigen, welche in Amidogruppen eingreifen, müssen für alles Lebende Gifte vorstellen. Auch Eiweiſskörper mit bedeutender Labilität ihrer Amidogruppen können giftig wirken, denn „diese können möglicherweise in Aldehydgruppen anderer aktiver Eiweiſsmoleküle leichter eingreifen, als in die eigenen und dadurch Störung und Tod herbeiführen“. Das lebende Protoplasma erleidet Selbstvergiftung durch Eintritt seiner labilen Gruppen ineinander:



Aus dem gleichen Pepton können durch Polymerisationsvorgänge u. dgl. viele stereochemisch isomere Eiweiſsarten resultieren, Isomere, die durch gröbere chem. Mittel oft nicht zu unterscheiden sind und bei weitergehenden Spaltungen alle zu den gleichen Spaltungsprodukten führen. Vf. weist hierbei als Beispiel auf die stereochemisch isomeren Kohlehydrate von der Zus. $C_6H_{12}O_6$ hin. (CBk. **12**. 364 bis 372. 417—26. 449—58. Oktober. [August] München 1892.) Proskauer.

Paul Ernst, *Beziehung des Keratohyalins zum Hyalin.* Unter Keratohyalin versteht man eine chemisch noch ganz unklare Subtsanz, die an gewissen Stellen der Haut mikroskopisch und mikrochemisch sich nachweisen läſst und vielfach als Vorstufe der Hornsubstanz angesehen wird. Vf. weist nun nach, daſs Keratohyalin keine Verwandtschaft weder mit den hyalinen Substanzen, noch auch mit der Hornsubst. hat u. also seinen Namen unberechtigt führt. (VAr. **130**. 279—96. 9/11. 92.) Sachsse.

A. Kossel u. Fr. Freytag, *Einige Bestandteile des Nervenmarks u. ihre Verbreitung in den Geweben des Tierreichs. I. Protagon.* Nach den Unterss. von Gamgee u. Blankenhorn (**79**. 552) u. von Baumstark (**85**. 346) müſste man das Protagon für einen Körper halten, der sich ziemlich leicht im Zustande völliger Reinheit darstellen läſst. Vff. bezweifeln auch nicht, daſs es bei genauer Innenhaltung der von diesen Autoren gegebenen Vorschriften gelingen mag, einheitliche Präparate zu erzielen, da auch Vff. unter gewissen Bedingungen Substanzen erhielten, deren Zus. mit den Angaben jener Forscher im Einklange standen. Daneben wurden aber auch noch andere Stoffe erhalten, die zu abweichenden analytischen Ergebnissen führten. Vff. schlieſsen aus diesen Ergebnissen, daſs es neben dem Protagon, das Gamgee und Blankenhorn analysierten, noch eine Gruppe von Stoffen giebt, welche ebenfalls als Protagone bezeichnet werden müssen, da sie in ihrer Zus. und in ihren Eigenschaften demselben

sehr ähnlich sind. Diese Annahme wird durch mehrere Gründe unterstützt. Aus dem Protagon entstehen zwei, vielleicht auch drei homologe, resp. ähnliche Substanzen, die Vff. nach THUDICHUM's Vorgang als *Cerebroside* zusammenfassen. Diese sind das *Cerebrin*, das *Kerasin* oder *Homocerebrin* u. das *Enkephalin*. Man darf hieraus mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, daſs die komplizierte Muttersubstanz, aus der diese homologen oder ähnliche Verbb. hervorgehen, nicht eine einzige Verb. sei, sondern daſs es mehrere Protagone giebt.

Die Löslichkeit des Protagons wird durch die Gegenwart anderer Substanzen beeinfluſst, besonders durch jenen Körper, den FREMY acide oléophosphorique und THUDICHUM Kephalin nannte. Diese Substanz ist in der Nervensubstanz in salzartiger Verb. mit Basen enthalten, und diese Salze sind wie das Protagon in k. A. wl. und fallen beim Erkalten des A. mit dem Protagon aus. Die Kephalinsalze sind in Ä. all., und diese Lsg. kann das an sich in k. Ä. wl. Protagon auflösen. Verdunstet man nun den Ä., der Kephalin und Protagon zugleich enthält, und versucht man, den Rückstand wieder in Ä. zu l., so bleibt das Protagon zum gröſsten Teile zurück, während das Kephalin völlig in die äther. Lsg. geht. Wenn man das Protagon durch Umkrystallisieren aus A. und durch Waschen mit Ä. vom Lecithin und Kephalin befreit hat, so kann man sich von der Abwesenheit dieser Körper durch Osmiumsäure überzeugen. Das Protagon färbt sich nicht damit, während Kephalin und Lecithin sofort schwarze Färbung annehmen.

Vff. fanden in dem von ihnen untersuchten Protagon immer Schwefel. Da sich beim Schmelzen des Protagons mit Alkali nur Kaliumsulfat, kein Schwefelkalium bildet, so ist der Schwefel in oxydierter Form, vielleicht als gepaarte Schwefelsäure vorhanden. Als Mittel der Analysen ergab sich:

C 66,25, H 11,13, N 3,25, P 0,97, S 0,51, O 17,85.

Zur Gewinnung der Cerebroside hat man bisher die Gehirnsubstanz mit sd. Barytwasser zers. Vff. fanden es weit besser, die methylalkoholische Lsg. des Protagons mit einer eben solchen Lsg. von Baryt bei Wasserbadtemperatur zu zers. Cerebrin und Kerasin lassen sich durch Umkrystallisieren aus A. trennen, auf die Darstellung des Enkephalins muſste verzichtet werden. Cerebrin stellte ein weiſses, kreideähnliches Pulver dar, welches u. d. Mikr. als aus kleinen, häufig radiär gestreiften Knöllchen bestehend sich zeigte. Mit verd. Schwefelsäure gekocht, liefert es eine reduzierende Zuckerart, die nach THIERFELDER (**89**. II. 1023) mit Galaktose identisch ist. Das Präparat der Vff. schm. bei 176°, PARCUS (**82**. 245) gab 170° an. Die Zus. wurde gefunden:

C 68,99, H 11,52, N 2,25, O 17,24.

Die Zahlen stimmen mit den von PARCUS gefundenen genau überein. THUDICHUM's Phrenosin (**82**. 246) ist wahrscheinlich als ein fast reines Cerebrin zu betrachten. Das *Kerasin* oder *Homocerebrin*, das Vff. aus Protagon darstellten, entsprach völlig der Beschreibung von PARCUS. F. 156°. Zus.:

C 70,00, H 11,69, N 2,24, H 16,14.

Die Menge des Cerebrins und Kerasins betrug ungefähr 50% des angewandten Protagons. Man wird wohl kaum den Einwand machen, daſs das Protagon der Vff. diese 50% der Cerebroside als Beimengung enthielt, und somit führen diese Untersa. zu dem Schlusse, daſs sowohl das Cerebrin wie das Kerasin als Zersetzungsprodd. des Protagons zu betrachten sind.

Die aus der elementaren Zus. für Cerebrin und Kerasin abzuleitenden Formeln sind noch fraglich. Vff. haben versucht, aus der Siedemethode von BECKMANN einige Anhaltepunkte für die Gröſse des Moleküls zu gewinnen. Es wurde für diese

Verss. das Kerasin als die leichter l. Substanz gewählt. Die nach Ansicht der Vff. in Betracht kommenden Formeln und Molekulargewichte sind folgende:

$C_{80}H_{158}N_2O_{14}$ (1370) $C_{76}H_{152}N_2O_{13}$ (1300) $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$ (1198) $C_{36}H_{72}NO_6$ (614).

Eine Entscheidung zwischen den angeführten Formeln läßt sich durch diese Verss. nicht treffen, wohl aber kann man ein Multiplum der Formeln mit 2 Atomen N ausschließen.

Die Cerebroside können lockere Verbb. mit Baryt bilden, auch die Einführung organischer Atomenkomplexe ist nicht schwierig, aber die entstehenden Verbb. sind in A. und Ä. sll. und krystallisieren nicht, weshalb sie nicht genauer untersucht wurden. Auch Br-Verbb. lassen sich darstellen, die ebenfalls nicht krystallinisch sind. Das Bromkerasin ist optisch aktiv $[\alpha]_D = -12° 48'$ bei Zimmertemperatur. Der Bromgehalt entspricht sowohl beim Cerebrin wie beim Kerasin dem Eintritt von 3 At. Br auf 2 At. N. Die Ergebnisse stimmen ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmungen am besten zu einer Formel mit 70 At. Kohlenstoff: $C_{70}H_{137}Br_3N_2O_{12}$ für Tribromcerebrin und $C_{70}H_{135}Br_3N_2O_{12}$ für Tribromkerasin.

Durch Einw. von Salpetersäure auf Cerebrin und Kerasin erhält man, wie Vff. nachweisen, Stearinsäure. Eine wichtige Schlußfolgerung auf die Konstitution des Cerebrins ergiebt sich, wenn man die erhaltenen Mengen der Stearinsäure zu dem Stickstoff des Cerebrins in Beziehung setzt. Das Verhältnis beider ist nämlich ein derartiges, daß aus dem Cerebrin 3 Mol. Stearinsäure für je 2 Atome N gebildet werden. Beim Kerasin ist die Übereinstimmung nur eine annähernde. Es ergiebt sich also, daß die Resultate der Elementaranalysen, der Molekulargewichtsbestimmungen, der Analyse der Br-Verbb. und der Unters. der Zersetzungsprodd. alle zu dem gleichen Resultate führen, zu einer der Formeln mit 2 At. N, und zwar halten Vff. für Cerebrin die Formel $C_{70}H_{140}N_2O_{12}$, für Kerasin $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$ für die wahrscheinlichste.

Mit dem Namen *Protagon* müssen vorläufig alle diejenigen phosphorhaltigen Körper bezeichnet werden, welche unter Bildung von Cerebrosiden zerlegt werden können. *Cerebroside* sind diejenigen N-haltigen, P-freien Verbb., die durch Einw. verd. Säuren unter Bildung eines reduzierenden Kohlehydrats gespalten und durch schm. Kali, sowie durch Oxydation mit Salpetersäure in eine höhere Fettsäure übergeführt werden. Die Cerebroside finden sich in allen markhaltigen Nervenfasern (Vff. stellten ein Cerebrosid aus dem Gehirn des Störs dar). In dem Eiter kommen ebenfalls Cerebroside vor. Vff. stellten aus demselben zwei krystallinische Substanzen, *Pyosin* und *Pyogenin*, dar, die zu den Cerebrosiden gehören, aber mit keinem der bisher bekannten Körper dieser Gruppe identisch sind. Das *Pyosin* ist der in A. schwerer l. Körper, es ist ein feines, weißes Pulver, das bei 238° schm. Das *Pyogenin* schm. bei 221—222°. Die Analysen ergaben:

Pyosin C 64,34, H 10,43, N 2,64; O 22,59.
Pyogenin C 62,62, H 10,45, N 2,47, O 24,46.

Die Analysen des Pyosins lassen sich mit dem Formeln $C_{57}H_{110}N_2O_{15}$ oder $C_{58}H_{110}N_2O_{15}$ in Einklang bringen, das Pyogenin mit der Formel $C_{65}H_{128}N_2O_{19}$. Außer diesen Cerebrosiden kommen noch andere verwandte Körper im Eiter vor. Daß diese Cerebroside ursprünglich im Eiter mit P in Verb. sind, geht aus Analysen von Hoppe-Seyler hervor. (Z. **17**. 431—56. 17/11. 92. Berlin. Physiol. Inst.)

Sachsse.

Louis Graffenberger, *Die Veränderungen, welche der Abschluß des Lichtes in der chemischen Zusammensetzung des tierischen Organismus und dessen N-Umsatz hervorruft.* Obwohl durch frühere Beobachtungen eine bedeutende Einw. des Lichtes auf den tierischen Organismus festgestellt ist, so kann doch ein bestimmter Schluß

bezüglich der Einw. des Lichtes auf den Gesamtstoffwechsel noch nicht gezogen werden. Zur Aufklärung hierüber untersuchte Vf. auf Anregung von WEISKE den Stoffwechsel mit Ausnahme der Re- und Perspiration, die durch frühere Arbeiten erschöpfend ergründet ist, bei Tieren, die im Hellen und im Dunklen gehalten wurden. Da Vf. sich bald überzeugte, daſs bei absolutem Lichtabschluſs die Tiere nach einiger Zeit verkümmerten, wie schon frühere Beobachter angegeben haben, so wurde bei allen Verss. die Verdunkelung nur so weit getrieben, daſs bei längerem Verweilen in den betreffenden Räumen das Auge die Umrisse der Gegenstände noch erkennen konnte.

I. *Der Eiweiſsumsatz bei im Hellen und Dunklen gehaltenen Tieren* (Kaninchen). Das eine Tier wog zu Anfang des Vers. 3666 g, das zweite 3547 g. Nachdem die Tiere 25 Tage lang genau gleich gefüttert worden waren, wog das im Lichte gehaltene Tier im Durchschnitt der letzten 6 Tage 3580 g, das im Dunklen lebende dagegen 3585 g. Es hatte demnach das der Lichteinwirkung entzogene Tier 28 g zugenommen, während das im Hellen gehaltene Tier 86 g abgenomme hatte. Nach 40tägiger Einw. ergab sich als Durchschnittsgewicht der letzten 6 Tage 3695 g für das Lichttier, dagegen 3670 g für das Dunkeltier. Es hatte somit trotz der gleichen Futteraufnahme während der 40 Tage das im Hellen lebende Tier nur 29 g, das im Dunklen gehaltene dagegen 129 g zugenommen. Bei dem eigentlichen hiernach unternommenen Stoffwechselversuch ergab sich nun folgendes: Während der elftägigen Versuchsdauer hat das Lichttier 2,8203 g N in seinem Körper zurückbehalten, und also in 11 Tagen 17,63 g Eiweiſs oder in einem Tage 1,60 g Eiweiſs angesetzt. Bei dem Dunkeltiere dagegen ist in 11 Tagen 2,5277 g N oder 15,80 g Eiweiſs, in einem Tage demnach 1,44 g Eiweiſs angesetzt. Es geht daraus hervor, daſs das Licht auf den N-Umsatz und Ansatz des tierischen Organismus ohne erheblichen Einfluſs ist, daſs also mit der Erhöhung der CO_2-Ausscheidung eine Steigerung des Gesamtstoffwechsels nicht oder nur in geringem Maſse verbunden ist.

II. *Die Verdauung der Nahrungsbestandteile bei im Hellen und Dunklen gehaltenen Tieren.* Beide Tiere haben das Futter gleichmäſsig verdaut, nur in den für den Ätherextrakt erhaltenen Werten zeigt sich eine bedeutendere Differenz, und zwar wird hiernach das Fett von dem im Lichte lebenden Tiere besser ausgenutzt als von dem im Dunklen gehaltenen.

III. *Das Leberglykogen bei im Hellen und Dunklen gehaltenen Tieren.* Auf die Bildung des Leberglykogens scheint Licht und Dunkelheit einen nennenswerten Einfluſs nicht auszuüben.

IV. *Das Blut der im Hellen und Dunklen gehaltenen Tiere.* Unter dem Einflusse der Lichtentziehung findet im Blute zunächst eine Verminderung des Hämoglobingehaltes, sodann bei länger andauernder Einw. der Dunkelheit eine Verkleinerung des gesamten Blutquantums statt.

V. *Schlachtresultate.* Längere Einw. der Dunkelheit verlangsamt die Ausbildung des Knochengerüstes, auch die Leber bleibt etwas kleiner, wogegen Fell, Fleisch und Herz der im Dunklen lebenden Tiere gröſsere Gewichtszahlen aufweisen. Der Wasser- und Trockensubstanzgehalt der einzelnen Teile des Tierkörpers wird nicht beeinfluſst. Die in Asche und N-Gehalt auftretenden Schwankungen sind nur indirekt durch Verschiedenheit in der Fettbildung bedingt. Es wird nämlich unter dem Einflusse der Dunkelheit ganz bedeutend mehr Fett gebildet und im Organismus abgelagert. Diese Fettansammlung kann eine recht erhebliche sein, bei vorliegenden Verss. im günstigsten Falle wie 100 : 216. Zu lange anhaltende Dunkelheit steigert den Fettansatz nicht proportional, sondern scheint vielmehr infolge des allmählich eintretenden nachteiligen Einflusses auf die Gesundheit der Tiere die Fettbildung und Ablagerung im Körper wiederum herabzudrücken. (PAr. **53**. 238—80. Breslau. Tierchem. Inst.) SACHSSE.

L. de Saint-Martin, *Ausscheidung des Kohlenoxyds.* Vf. hat untersucht, auf welche Weise das CO aus dem Blute eines damit vergifteten Tieres wieder ausgeschieden wird. Hiernach ist es sicher, daſs nicht alles CO als solches wieder ausgeschieden wird, sondern daſs ein beträchtlicher Teil des Gases, der in Fällen weniger starker Vergiftung namentlich relativ hoch ist, verschwindet, indem er sich in CO_2 umwandelt. Die bei einer starken Vergiftung anfänglich bedeutende Ausscheidung des CO als solches nimmt schnell ab und wird sehr schwach. Von einem gewissen Gehalte des Blutes an Kohlenoxydhämoglobin an, ungefähr 5—6%, scheint die Ausscheidung durch chemische Zerstörung die Oberhand zu gewinnen. (Cr. **115**. 835 bis 839. [14/11.* 92.].) SACHSSE.

Wilhelm Cohnstein, *Änderung der Blutalkaleszenz durch Muskelarbeit.* Die Blutalkaleszenz wird bei Fleisch- und Pflanzenfressern durch Muskelarbeit herabgesetzt. Während es bei den Pflanzenfressern mit Leichtigkeit gelingt, die Blutalkaleszenz durch Steigerung der Muskelthätigkeit mehr und mehr herabzusetzen, tritt bei Fleischfressern nach einem verhältnismäſsig schnell erreichten Minimum ein Regulationsmechanismus in Thätigkeit, der ein weiteres Absinken der Alkaleszenz verhindert. Die Ernährungsweise ist von bedeutendem Einflusse auf die Blutalkaleszenz des ruhenden und arbeitenden Tieres. Durch Beschränkung oder Entziehung der stickstoffreichen Kost gelingt es, den Fleischfresser dem Pflanzenfresser insofern ähnlich zu machen, als die Alkaleszenzschwankungen bedeutendere werden. Eine Steigerung der Alkaleszenzabnahme über ein gewisses Maſs hinaus kann aber auf keinerlei Weise beim Fleischfresser erzielt werden. (VAr. **130**. 332—60. 9/11. 92.) SACHSSE.

Abeles, *Die alimentäre Oxalurie.* Die tägliche Ausscheidung von Oxalsäure beim normalen Menschen schwankt innerhalb der von FÜRBRINGER angegebenen Grenzen. Eine alimentäre Oxalurie, d. i. Ausscheidung von Oxalsäure nach Genuſs unserer gewöhnlichen Oxalsäure haltigen Nahrungs- und Genuſsmittel existiert nicht. Das mit der Nahrung eingeführte Calciumoxalat ist für den Körper indifferent, die lösl. Oxalate setzen sich wahrscheinlich innerhalb des Organismus zu Kalksalzen um. Zur Erzeugung einer Oxalurie bedarf es gröſserer Mengen von lösl. Oxalaten als in unseren Nahrungsmitteln gewöhnlich enthalten sind. Bei subkutaner Einverleibung genügt ein kleines Quantum neutr. Natriumoxalates, um vorübergehend Oxalurie zu erzeugen. Die Oxalsäure haltigen Nahrungsmittel bewirken keine nachweisbare Steigerung der Harnsäureausfuhr. Es liegt also kein Grund vor, den an Oxalurie oder Erkrankung der Niere und der Harnwege Leidenden unsere oxalsäurehaltigen Nahrungsmittel zu entziehen. (Wien. Klin. Wochenschr. 1892. Nr. 19 u. 20; Ckl. **13**. 1049—50. 10/12. 92.) PROSKAUER.

Herter und **Smith**, *Die Ausscheidung von Harnsäure von Gesunden und Kranken.* Die Harnsäurebestimmung geschah nach dem Verf. SALKOWSKY-LUDWIG, diejenige des Harnstoffs nach LIEBIG-PFLÜGER. Ein gesunder Erwachsener produziert täglich 0,5 bis 0,75 g Harns. bei normaler gleichbleibender Kost; bei demselben Individuum sind die Schwankungen sehr gering. Reichliche Fleischkost steigert die Harnsäureausfuhr, Arbeit ist ohne Einfluſs. Kinder produzieren relativ mehr Harnsäure als Erwachsene. Das nämliche gilt für die Harnstoffausfuhr, welche der Einfuhr N-haltiger Nahrung parallel verläuft. Das Verhältnis von Harnsäure- zur Harnstoffprod. (bezw. zur Gesamt-N-Ausscheidung) ist für dasselbe Individuum ziemlich konstant, bei verschiedenen Individuen ein wechselndes (1 : 65 bis 1 : 45). Ein Verhältnis von weniger als 1 : 45 halten Vff. für anormal. Das Verhältnis ändert sich beträchtlich je nach der Nahrung, 1 : 48 bei Fleischdiät, 1 : 82 bei Kohlehydrat-, 1 : 76 bis 85 bei Milchdiät. — A. in Form von Whisky bewirkte keine Änderung, in Form von Champagner eine gesteigerte Harnsäureausfuhr (1 : 42), Natriumsalicylat von 1 : 38. Bei Krankheiten findet zuweilen eine namhafte Zunahme der Harnsäure statt, z. B. bei Chorea, anscheinend parallel der

Schwere und dem Verlauf der Fälle. Bei Epilepsie trat eine solche plötzlich vordem epileptischen Anfall auf, bei Migräne war unmittelbar nach dem Anfall die Harnsäuremenge mächtig gesteigert. (New. med. J. 1892. Juni; Ckl. **13**. 997—98. 26/11.)
PROSKAUER.

E. Salkowski, *Über die durch das Blut bewirkten Oxydationsvorgänge.* Ältere Versuche von SCHMIEDEBERG haben ergeben, dafs gewisse Substanzen, wie Benzylalkohol und Salicylaldehyd, welche beim Digerieren mit Blut allein nicht oxydiert werden, der Oxydation unterliegen, wenn das Blut durch überlebende Organe geleitet wird. In jüngster Zeit hat A. JACQUET die wichtige Beobachtung gemacht, dafs auch vergiftete und durch A. erhärtete oder durch Gefrieren abgetötete Organe ebenso wirken wie frische, ja dafs sogar wss. Auszüge der Organe die Oxydation des Benzylalkohols und des Salicylaldehyds bewirken, und dafs nicht einmal Blut nötig ist, um die Oxydation hervorzurufen, sondern dafs der Sauerstoff der Luft allein diese Oxydation bewirkt. Der wss. Auszug der Organe verliert durch Kochen die Fähigkeit der Sauerstoffübertragung; es ist deshalb anzunehmen, dafs derselbe ein den Sauerstoff übertragendes Ferment enthält, welches dadurch die Oxydationen im Tierkörper hervorruft. — Der Vf. stimmt im allgemeinen den Schlufsfolgerungen JACQUET's zu und hebt nur hervor, dafs ihm selbst die Oxydation des Salicylaldehyds ohne Ggw. von frischen Organen oder eines daraus ausgezogenen Fermentes vor einer Reihe von Jahren durch Verstäubung des Blutes gelungen sei. (Cm. **30**. 849—51. 19/11. 92. Berlin.)
BODLÄNDER.

Carl Schmitz, *Darmfäulnis.* Von verschiedenen Beobachtern ist die merkwürdige Thatsache festgestellt worden, dafs bei Milch- und Kefirdiät die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren im Harne sehr bedeutend herabgesetzt wird. Manche Forscher haben der Bildung der Milchsäure bei Milchdiät einen wesentlichen Einfluſs auf die Herabsetzung der Darmfäulnis zugeschrieben. Auf Veranlassung BAUMANN's hat sich Vf. mit der Unters. dieser Frage beschäftigt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Bei Fütterungsversuchen mit Milchzucker, der gewöhnlicher Nahrung zugesetzt wurde, trat keine merkbare Herabminderung in der Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren ein. Zugabe von freier Salzsäure zum Futter bewirkte beim Hunde keine Verminderung der Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren. Beim Menschen bewirkt die Zufuhr von freier HCl in Mengen von 40—50 Tropfen einer 10%ig. Lsg. während eines Tages eine merkliche Herabsetzung der Darmfäulnis, die an einigen Tagen eine Abnahme von 40% erfuhr. Derjenige Bestandteil in der Milch und dem Kefir, der auf die Herabminderung der Ätherschwefelsäuren im Harne von gröfstem Einfluſs ist, ist nach Vfs. Beobachtungen der Käsestoff.

Diese Thatsache läfst sich leicht feststellen, wenn man einem Hunde eine gröfsere Menge von dem frisch gefällten Käsestoff der Milch, wie er fast ganz rein im Topf- oder Napfkäse vorliegt, an Stelle des sonstigen Futters giebt. Dabei sinkt die absolute Menge der Ätherschwefelsäuren in der Regel auf $^1/_3$ des gewöhnlichen Wertes herab. Läfst man den Hund einige Tage hungern und giebt ihm dann den Käse in noch gröfseren Mengen zu fressen, so sinkt die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren auf ein Minimum. In einem Falle ist es Vf. sogar gelungen, die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren ganz zu unterdrücken. Es ist bis jetzt kein Stoff unter der grofsen Zahl von Desinfektionsmitteln bekannt, welcher die Fäulnisprozesse des mit Nährstoffen gefüllten Darmes so stark herabsetzen kann, wie die Fütterung mit frischem Käse. Vf. will sich durch diese vorläufige Mitteilung die Möglichkeit der Fortsetzung dieser Verss. wahren, die er auf einige Zeit zu unterbrechen genötigt ist. (Z. **17**. 401—3. 17/11. 92. Freiburg i. B. Lab. v. BAUMANN.)
SACHSSE.

Hoppe-Seyler, *Über Magengärung.* Die bisherigen Unterss. über Gasbildung im Organismus beziehen sich auf Gasgemische, die von dem ausgepumpten Magen-

inhalt durch Gärung produziert werden. Mit einem kleinen Apparat, der in die Vorrichtung zum Aushebern des Magensaftes eingeschaltet werden kann, gelingt es leicht, das Gas direkt aus dem Magen zu erhalten. Der Apparat besteht aus einer mit W. gefüllten, umgekehrt aufgehängten WOULF'schen Flasche, durch welche der Mageninhalt passiert, wobei die mitgeführten Gase sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Dieselben können durch ein die Flasche durchsetzendes Glasrohr entnommen und analysiert werden. Beim Stehen entwickelte sich dann noch oft in der Fl. Gas, das ebenfalls untersucht wurde.

In 11 Fällen von Magendilatation fanden sich größere Mengen von H_2 (7—64%) und CO_2 (19—58%), sowie wechselnde Mengen von O_2 und N_2, von hinabgeschluckter Luft herrührend. Die Gasgemische waren meist brennbar. Die H_2-Entwicklung beruht wohl hauptsächlich auf Buttersäuregärung, deren sonstige Produkte Essigsäure etc. auch im Mageninhalte nachweisbar waren. Selbst bei 0,2% HCl im fl. Mageninhalt fand diese Gärung noch statt, doch ist dann wohl anzunehmen, daß dieselbe dabei in verschiedener Stärke im Mageninhalt verteilt ist, da durch so große Säuremenge sich experimentell die Gärung unterdrücken läßt; bei Abwesenheit von HCl wird mehr CO_2 gebildet (Wirkung von Hefepilzen). In den unters. Fällen von Dilatation verbunden dreimal mit Pylorusstriktur nach Ulcus ventriculi, zweimal kam Carcinom in Frage. viermal war Pyloruscarcinom nachzuweisen, zweimal war sonst nichts am Magen nachweisbar, wurde H_2 beobachtet. In 6 Fällen von Magendilatation mit und ohne Carcinombildung, sowie bei Kranken ohne Erweiterung des Magens wurde kein H_2 gefunden. Hier fand sich nur Luft im Magen, deren O_2 zum Teil absorbiert war, daneben wechselnde Mengen von CO_2 (2—8% bei Duodenalstenose und Regurgutieren von Duodenalinhalt 15,7%), die Hauptmasse war N_2. Das zur Gasbestimmung befolgte Verf. war das von W. HEMPEL, man kann mit dem Verf. bei jeder Magenausspülung Gas aus dem Magen auffangen und in $^1/_2$ Stunde auf CO_2, O_2 und H_2 untersuchen. Für die Frage, ob das den Magen füllende Gasgemisch aus Gärungsprodukten oder hinabgeschluckter Luft besteht, kann diese Unters. entscheidende Aufschlüsse geben. (TMon. **6**. 607. [6/4.* 92.] Kongr. innere Med.) PROSKAUER.

T. Araki, *Einwirkung von Phosphor und arseniger Säure auf den tierischen Organismus.* Nach den früheren Unterss des Vf. ist der Übertritt von Eiweiß, Zucker und Milchsäure in den Harn als Folge eines Sauerstoffmangels aufzufassen. Daß bei der Phosphorvergiftung Ausscheidung von Milchsäure und Eiweiß im Harne eintreten kann, ist festgestellt. Wenn nun auch bei dieser Vergiftung eine Reihe ziemlich konstanter Veränderungen, die besonders die Leber betreffen, als spezifische Einw. des Giftes gefunden sind, so schien es doch von Interesse, zu untersuchen, ob die Ausscheidung von Eiweiß und Milchsäure auch hier als eine Folge des O-Mangels anzusehen ist, oder ob andere Ursachen bei dieser Vergiftung zur Wirkung kommen. Mangel an O konnte nun hervorgerufen sein: 1. durch Lähmung oder Schwächung der Herzthätigkeit, 2. durch starke Verminderung der roten Blutkörperchen, 3. durch Aufhebung oder Verminderung einer der Leber zugeschriebenen Fähigkeit, bestimmte Oxydationsvorgänge auszuführen. Um über die Zusammengehörigkeit der einzelnen Stoffwechselveränderungen ein weiteres Urteil zu gewinnen, hat Vf. mit Kaninchen und Hunden Verss. ausgeführt, bei welchen der in Olivenöl aufgelöste Phosphor den Versuchstieren unter die Haut gebracht wurde. Eine gleiche Versuchsreihe wurde auch mit arseniger Säure ausgeführt.

Die in den geschilderten Verss. erhaltenen Werte für die im Harne ausgeschiedene Milchsäure, oft schnell in aufeinander folgenden Tagen in ihrer Höhe wechselnd oder ganz verschwindend, lassen durchaus keine Beziehungen zu den Leberaffektionen erkennen. Die Milchsäure kann im Harne sehr früh erscheinen und steigt in der Menge meist nicht hoch, auch wenn der Tod früh eintritt; sie kann sehr gesteigert

werden durch Kombination der Phosphorerkrankung mit Kohlenoxydvergiftung, tritt früher auf als der Ikterus und kann verschwinden, während der Ikterus noch längere Zeit fortbesteht. Die Ausscheidung der Milchsäure im Harne von Kaninchen und Hunden bei Phosphorvergiftung ist ganz entschieden nicht hervorgerufen durch Anämie. Der Blutfarbstoff im Blute der vergifteten Tiere erwies sich bei allen Unterss. noch so hoch (obwohl allmähliche Abnahme des Prozentgehaltes in einigen Verss. nachgewiesen wurde), daſs nur sehr mäſsige Verringerung sich ergiebt, soweit überhaupt eine Abnahme vorhanden war, so daſs diese Verringerung an sich in keinem Falle durch eine Milchsäureausscheidung bedingt sein konnte.

Es bleibt somit keine andere Möglichkeit, als daſs die Milchsäureausscheidung hervorgerufen und unterhalten wird durch die Abnahme der Herzthätigkeit, die H. Meyer als eine bereits früh nach geschehener Vergiftung eintretende Folge derselben erwiesen hat. Wird die Blutzirkulation wesentlich verlangsamt, so ist die O-Abgabe des Blutes an die Organe in gleicher Weise vermindert, wie die O-Aufnahme aus der Luft in die Lunge. Die Abnahme der Alkaleszenz des Blutes als Folge der Milchsäurebildung und Auscheidung schlieſst sich eng an, ebenso die reichliche Harnstoffbildung. Von den Leberaffektionen kann wohl allein die früh und hochgradig eintretende Fettanhäufung in der Leber als der gleichen Ursache entsprungen aufgefaſst werden.

Der Ikterus, d. h. der reichliche und andauernde Übergang von Gallenfarbstoff, auch gar nicht sehr geringe Übergang von Taurocholsäure beim Hunde in Blut und Harn ist eine Folge der Phosphorvergiftung, die nicht gleich eintritt, einmal zu Stande gekommen, lange fortbesteht, unzweifelhaft im Zusammenhange steht mit der Abnahme des Prozentgehaltes an Blutfarbstoff im Blute, aber im übrigen noch unbekannten Verhältnissen entspringt. Glykose zeigt sich selten, aber doch entschieden zuweilen im Harne bei Phosphorvergiftung. Recht interessant ist das reichliche Erscheinen des Zuckers neben sehr gesteigerter Milchsäureausscheidung infolge der hinzugefügten CO-Vergiftung. Nach diesen Befunden muſs der O-Mangel bei der Phosphorvergiftung des Grades, wie er in den Verss. des Vfs. vorhanden war, als ein mäſsiger angesehen werden, da die Erscheinungen, die er hervorruft, durch die CO-Wirkung erhebliche Steigerung erfahren.

Biuretreaktion gab der Harn nur in einem Vers., Leucin und Tyrosin wurden nie gefunden, sie fehlen bekanntlich auch gewöhnlich im Harne von Menschen bei Phosphorvergiftung. Die Erscheinungen der Vergiftung mit arseniger Säure schlieſsen sich an diejenigen der Phosphorvergiftung eng an, sowohl bezüglich der Milchsäure im Harn, als auch in betreff der langsam sich ausbildenden, dann lange fortbestehenden Leberaffektion bei Hunden. (Z. **17**. 311—39. 17/11. 92. Straſsburg, physiol. chem. Inst.) Sachsse.

T. Irisawa, *Milchsäure im Blute und Harne.* Im menschlichen Leichenblute ist Milchsäure von manchen Beobachtern nicht aufgefunden worden, während andere dieselbe als einen konstanten Bestandteil ansehen. Vf. ging bei seinen Unterss. von dem Gedanken aus, daſs der Gehalt an Milchsäure im Leichenblute ein verschiedener sein müsse, je nachdem der Tod schnell, ohne jedes vorbereitende Stadium oder erst durch langsame Aufhebung der einen oder anderen Lebensbedingung erfolge. Vf. suchte mit anderen Worten festzustellen, in wie weit der O-Mangel beim Eintreten des Todes von Einfluſs auf den Milchsäuregehalt des Blutes sei. Zur Beantwortung dieser Frage hat Vf. an dem Blute verschiedener kranker Menschen Milchsäurebestimmungen vorgenommen. Ebenso untersuchte Vf. verschiedene Menschenharne, welche sämtlich kurz vor dem Eintritt des Todes in dem Stadium der Agonie gelassen wurden, auf Milchsäure. Die Ergebnisse dieser Unters. faſst Vf. in folgende Sätze zusammen: Im Leichenblute ist die Milchsäure stets vorhanden. Im Harne,

der von kranken Menschen kurz vor dem Tode aufgefangen wurde, ist unter 7 Fällen dreimal Milchsäure nachgewiesen worden. Der Nachweis der Milchsäure in Blutkörperchen und Eiter ist auch gelungen. Aus frisch behandeltem Aderlafsblute von Hunden konnte jedesmal Milchsäure erhalten werden. Bei der künstlich erzeugten Anämie ist der Milchsäuregehalt des Blutes um so höher, je stärker der O-Mangel eintritt. Aus der Leber und dem Pankreas wurden Krystalle von PO_4KH_2 dargestellt. Die Acidität der totenstarren Organe ist somit wahrscheinlich darauf zurückzuführen. (Z. **17**. 340—52. 17/11. 92. Strafsburg. Physiol.-Chem. Inst.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Brauns, *Die optischen Anomalien der Krystalle.* Aus der von der JABLONOWSKI'schen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig gekrönten, mit obigem Titel versehenen Preisschrift teilt der Vf. derselben einen Auszug im Neuen Jahrb. f. Mineralogie mit, dem wir folgendes entnehmen. — Die von BIOT für gewisse Erscheinungen gegebene Erklärung der Lamellarpolarisation, die in gewissen regulären Krystallen vorhanden sein soll, beruht darauf, dafs die zur Unters. verwendeten Substanzen (es waren Alaune) Mischkrystalle waren, die, wie der Vf. näher begründet hat, eben weil sie Mischkrystalle sind, doppelbrechend sich verhalten. Der Hypothese BIOT's von der Lamellarpolarisation ist damit die Grundlage entzogen. Bei der näheren Erörterung aller bisher beobachteter optisch anomaler Erscheinungen der Krystalle werden folgende Gruppen unterschieden, wobei die Ursache der Anomalie als Einteilungsprinzip dient. 1. Optische Anomalien durch Kreuzung von verschieden orientierten Krystallen. — 2. Bei dimorphen enantiomorphen Substanzen. — 3. Hervorgerufen durch mechanischen Druck oder Zug, schnelle Kühlung etc. — 4. Durch isomorphe Beimischung. — 5. Durch Wasserverlust. Im Anhange werden optisch anomale Krystalle besprochen, bei denen die Ursache der Anomalie noch unbekannt oder eine andere als in den oben angeführten Kategorien ist. — Im Anschluſs an Mikroklin, den sich der Vf. lediglich als durch Druck aus natronhaltigem Orthoklas entstanden denkt (berücksichtigt man gleichzeitig das geologische Auftreten des Mikroklins, so kann diese Erklärung nicht als schlechthin ausreichend angesehen werden. Ref. SAUER) wird das Verhältnis der triklinen Feldspäte zu den monoklinen in folgender Weise aufgefaſst: Der reine Kalifeldspat ist monoklin, der reine Natronfeldspat ist triklin, beide sind isomorph. Die Verschiedenheiten der Symmetrie beruhen auf der Wirkung der alkalischen Bestandteile. In isomorphen Mischungen können die geringen Verschiedenheiten in den Strukturformen verschwinden. Das Raumgitter des Natronfeldspates wird gleich dem des Kalifeldspates im Orthoklas, das des Kalifeldspates gleich dem des Natronfeldspathes im Mikroklin. Durch isomorphe Beimischung wird die Stabilität der Raumgitter verringert, indem das Natron im Kalifeldspat diesen dem Natronfeldspat nähert und umgekehrt. Gewisse Mischungen befinden sich in einer labilen Gleichgewichtslage, so daſs durch andauernden Druck natronhaltige Kalifeldspäte in triklinen Mikroklin übergeführt werden können. Auch die bei der Zinkblende beobachteten optischen Anomalien führt der Vf. auf Druck zurück und liefert dazu den experimentellen Nachweis. Krystalle von Bleinitrat wurden dadurch doppelbrechend, daſs sie während des Wachsens von benachbart wachsenden Krystallen gepreſst wurden. Sogar schon durch den Druck, den die Mutterlaugeneinschlüsse dieser Krystalle beim vorsichtigen Erwärmen auf ihre Umgebung ausübten, entstanden optische Differenzen. — Die Doppelbrechung des Diamants, von dem viele Krystalle untersucht wurden, hat Ähnlichkeit mit jener gekühlter Gläser. — Aus Senarmontit und Valentinit gewinnt man durch Sublimation reguläre, vollkommen isotrope Krystalle. Die Doppelbrechung des natürlichen Antimonoxyds muſs daher wohl auf innerer Spannung beruhen.

Die an regulären, durch isomorphe Beimischung optisch anomalen Krystallen gemachten Beobachtungen zeigen, daſs die optische Struktur dieser Krystalle von ihrer äuſseren Begrenzung abhängig ist. Die Krystalle sind einfach brechend nach den Würfelflächen, doppelbrechend optisch einaxig nach den Oktaëderflächen, doppelbrechend optisch zweiaxig nach den Rhombendodekaëderflächen, desgl. nach den Ikositetraëderflächen, den Pyritoëderflächen, desgl. nach dem Achtundvierzigflächner. (MJa. 1892. I. 198—209.) SAUER.

A. Schönflies. *Antwort auf den Artikel des Herrn Sohncke. Zwei Theorien der Krystallstruktur.* Von SOHNCKE (**92**. II. 491) war dem Vf. vorgeworfen, daſs seine Behauptung, daſs alle SOHNCKE'schen Strukturen, die überhaupt Symmetrie besitzen, aus n-Punktnern ableitbar sind, unrichtig sei. Vf. erwidert, daſs alle die Systeme, die nicht aus einem n-Punktner gebildet sind, die von ihnen verlangte Symmetrie im allgemeinen nicht besitzen. Seinen Standpunkt präcisiert er folgendermaſsen: 1. Herr SOHNCKE operiere nur mit einem Teile der von ihm abgeleiteten 230 Strukturen. 2. Bezüglich der Strukturen, die Krystalle mit Ebenensymmetrie darstellen, unterscheiden sich beide Auffassungen nur in der Bezeichnung. 3. Bei gewissen hemimorphen Krystallen habe neuerdings SOHNCKE das „konstituierende Molekül" dahin spezialisiert, daſs es aus zwei mit Ebenensymmetrie behafteten Teilchen bestehe. Dies wäre das einzige, was über des Vfs. Darlegung hinausgehe; Vf. hätte ja aber gerade die Art, wie man den Fundamentalbereich mit Masse auszufüllen mag, ausdrücklich dem Physiker überlassen. — Schlieſslich weist Vf. darauf hin, daſs die Verschiedenheit zwischen seiner und SOHNCKE's Auffassung wesentlich die Symmetrieverhältnisse beträfe; den Grundsatz, nach welchem der Krystall keine geringere Symmetrie besitzen kann, als das Punktsystem, nach welchem die Schwerpunkte der Krystallbausteine angeordnet sind, will Vf. nicht anerkennen. (ZP. **10**. 517—25. 18/10. 92. Göttingen.) NERNST.

M. Tscherne, *Meerschaum von Bosnien und von Mähren.* Ein von Bosnien stammendes Stück wurde bei Prnjawor aufgenommen, d. h. im Bereiche des von Banjaluka S. nach bis Tesanj streichenden Gebirgszuges, der wesentlich aus Gabbro und Serpentinen besteht und besonders im NO. reich an Zersetzungsprodd. dieser Gesteine ist. In diesem Gebiete wird auch Meerschaum häufiger gefunden, ja nach früheren Angaben soll er sich daselbst in Konglomeraten von Serpentinstücken metergroſse Klumpen bildend vorfinden. Das vom Vf. aus diesem Gebiete zur Unters. verwendete Stück ist gelbbraun und läſst noch krystallographisch begrenzte grünliche Pseudomorphosen nach Olivin, sowie Bronzitblättchen erkennen; auf Rissen haben sich dünne Überzüge von Magnesit angesiedelt. Im W. zergeht die Masse wie Lehm, wobei sie einen terpentinartigen Geruch entwickelt. In einem vorsichtig präparierten Dünnschliff vermag man noch die Maschenstruktur des Olivinserpentins zu erkennen. Die D. beträgt 2,17. Die Bauschanalyse ergab: 1, die Pseudomorphosen von Serpentin nach Olivin: 2, ihre Beimengung macht etwa 10% aus. Sorgfältig ausgesuchtes, weiſses homogenes, dem reinen anatolischen Meerschaum gleichendes Material wurde zu Analyse 3 verwendet. Als Beimengungen ergaben sich Opal: 4,46%, Magnesit: 4,39%.

Auſserdem kommen im Ljubicgebirge noch Massen vor, die zwar technisch den Namen, doch nicht die Zus. des Meerschaums haben, es sind mehr oder weniger magnesitreiche Massen von weiſser Farbe, die aber von den Hirten aufgesucht und wie Meerschaum verwendet werden. Ein solcher Pseudomeerschaum, dessen D. zu 1,81 ermittelt wurde, zeigt die Zus. 4 und setzt sich, auf seine drei Hauptbestandteile berechnet, aus: 41,12% Mg-Silikat, 50% Magnesit, 7,48% Opal zusammen. — Einige Ähnlichkeit mit diesem bosnischen Meerschaum zeigen die gewöhnlich als Meerschaum bezeichneten Stücke von Hrubschitz in Mähren, die schon Ende vorigen

Jahrhunderts bekannt, dadurch merkwürdig sind, daſs die Knollen im Inneren Feuerstein enthalten, der allmählich in den umgebenden Meerschaum übergeht. Die D = 2,15. Die Masse ist ungleichmäſsig zusammengesetzt, stellenweise carbonatreich (Analyse 5) oder -arm (Analyse 6):

	bei 100°	Glühverl.	SiO_2	FeO	MgO	CaO	lösl. SiO_2	CO_2
1.	9,11	11,38	47,23	7,20	24,55	—	—	—
2.	—	17,22	38,46	8,31	36,01	—	—	—
3.	—	16,96	46,20	6,13	23,90	—	4,22	2,30
				Fe_2O_3				
4.	—	7,61	22,99	0,90	34,58	—	7,48	26,42
5.	—	25,31	32,12	0,99	12,50	$MgCO_3$ = 1,51		$CaCO_3$ = 26,88
6.	—	20,05	47,76	4,49	23,93	CO_2 = 2,19.		

(VWi. 1892. 100—8. [16/2.* 92.].) SAUER.

F. P. Treadwell, *Über die Zusammensetzung des Milarites.* Da die bislang von Milarit ausgeführten Analysen nicht die gewünschte Übereinstimmung zeigen, wiederholte Vf. auf Veranlassung KENNGOTT's, der ihm tadellos reines Material zur Analyse übergab, die chemische Unters. Leider muſste, da nur wenig Material (0,6662 g) zusammenzubringen war, die SiO_2 aus der Differenz bestimmt werden, und es bleibt sonach auch diese neueste chemische Unters. über Milarit lückenhaft.

Es wurde gefunden:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
72,79	10,12	11,32	4,42	0,26	1,19,

woraus sich die Formel:

$$R_2O.2CaO.Al_2O_3.12SiO_2$$

ableitet. (MJa. 1892. I. 167—68.) SAUER.

A. Lacroix, *Der Axinit der Pyrenäen.* Der Axinit wurde 1782 von DOLOMIEU und PICOT DE LAPEYROUSE am Pic d'Ereslids bei Barèges und später von RAMOND am Pic d'Arbizon gefunden. Auſser an diesen Fundstellen entdeckte Vf. den Axinit überall am Nordrande des Massivs von Néouville, wo das Mineral im unmittelbaren Kontakt mit Granit und paläozoischen Formationen vorkommt. In diesen Lagerstätten sind Granit und Axinit unbestreitbar ursächlich verbunden. Die Thatschen zeigen, daſs der Axinit seinen Ursprung wirklichen granitischen Fumarolen verdankt, die auf das Eindringen des eruptiven Gesteins gefolgt sind. Der Axinit tritt in zwei Varietäten auf. Die Krystalle der ersten Varietät sind blaſsrötlich violett und durchscheinend. Sie zeigen die Flächen der Krystalle von Oisans mit p (001), m ($\bar{1}10$) u. t (110), sie sind gewöhnlich arm an Flächen, f^1 (112) fehlt häufig. Ausnahmsweise fand Vf. auſser den genannten Flächen:

h^1 (100), g^1 (010), g^3 ($\bar{1}30$), i^1 (011), f^1 (112), γ ($\bar{1}32$), z ($\bar{1}21$), x (354).

Die Krystalle werden von blätterigem Calcit begleitet u. bilden nur dünne Schichten. Die zweite Varietät ist dunkelviolett, die Krystalle sind kaum durchscheinend, abgeplattet und selbst blättrig nach p (001), sie erinnern an die Krystalle von Bottalak in Cornwall. Bald zeigen sie die Kombinationen p m h^1 t g^1 mit oder ohne c^2 ($\bar{1}\bar{1}4$), bald sind p m t sehr entwickelt mit mkr. Flächen h^1 und i^1, bald endlich sind p und m allein sehr entwickelt und h^1, g^1, t, f^1, γ, z und x bilden nur kleine, öfters abgerundete Flächen. Diese Varietät des Axinits wird von Calcit, Quarz, Pyroxen und grünem Amphibol begleitet. Sie bildet manchmal mehrere Dezimeter starke Gänge und an gewissen Punkten selbst kompaktes, sehr hartes Gestein, das man als Gerölle im Bette des Adour findet, und das ZIRKEL früher als Limurit beschrieben hat. Dieses Gestein bildet keinen bestimmten petrographischen Typus und schwankt nach

Struktur und mineralogischer Zus. in verschiedenen Teilen derselben Lagerstelle. (Cr. **115**. 739—41. [7/11.* 92.].) SACHSSE.

H. Cormimboeuf, *Krystallisierte Natriumtitanate.* Vf. beschreibt die Titanate $3TiO_2.2NaO$, $2TiO_2.NaO$ und $3TiO_2.NaO$, von denen das erste und zweite einer neuen Reihe von Titanaten angehören, während das dritte Titanat einer Reihe angehört, aus der schon durch LÉVY das Zinksalz $3TiO_2.ZnO$ bekannt ist. Die Na-Titanate des Vf. wurden mit Benutzung der mineralisierenden Wirkung des wolframsauren Natrons auf die Elemente des sesquibasischen Titanats erhalten. Ein Äquivalent des Titanats $2TiO_2.3NaO$ giebt bei 800° $^5/_8$ Äq., 2 Äq. $^7/_8$ Äq. der Base an 3 Äq. neutrales, oder mit 1 Äq., 2 Äq. Wolframsäure versetztes Na-Wolframat ab. Das Sesquititanat, Dititanat und Trititanat krystallisieren, das erste aus einem sehr basischen Wolframat, das zweite aus einem weniger basischen Wolframat, das dritte aus einem Mittel, das sich der Neutralität nähert. Das mineralisierende Agens des Titanats ist immer ein Wolframat, das alkalischer ist, als das neutrale Wolframat, und sobald die Menge der dem neutralen Wolframat zugesetzten Wolframsäure Äq. für Äq. dem von dem Titanat abgegebenen Natron entspricht, so krystallisiert kein saures Titanat mehr, sondern Rutil. Vf. beschreibt die Eigenschaften der eingangs erwähnten drei Titanate näher. (Cr. **115**. 823—25. [14/11.* 92.].) SACHSSE.

L. Michel, *Darstellung des Granats (Melanits) und des Titanits.* Man mischt innig 10 Teile Titaneisen, 10 Teile Schwefelcalcium, 8 Teile Kieselsäure und 2 Teile Kohle und erhitzt das Gemisch ungefähr 5 Stunden lang in einem Graphittiegel auf 1200°, worauf möglichst langsam abgekühlt wird. Nach dem Erkalten findet man eine schwärzlichgraue, poröse Schmelze mit Hohlräumen, die mit Krystallen von Melanit, Titanit, einem Schwefeleisen, Fe_4S_5, und anderen Substanzen ausgekleidet sind. Der untere Teil der Schmelze besteht aus demselben Schwefeleisen mit einigen Körnchen von Kohlenstoffeisen. Die *Melanitkrystalle* scheinen mit den natürlichen identisch, sie sind dunkelbraun, glasglänzend, zu einem magnetischen schwarzen Glase schmelzbar und zeigen die Formen des Rhombendodekaeders, Härte 7, D. 3,8. Zus. 36,45 SiO_2, 29,80 Fe_2O_3, 32,65 CaO. Der künstliche *Titanit* bildet klinorhombische Prismen, die nach der Kante $h^1 g^1$ (100) (010) verlängert sind. Vf. fand mm (110) $(1\bar{1}0)$ = 113° 26′. In den natürlichen Krystallen ist der Wert dieses Winkels 113° 31′. Die künstlichen Krystalle zeigen energische Doppelbrechung von positivem Charakter. Die Ebene der optischen Axen ist in g^1 (010). Die Krystalle sind braunrötlich, durchscheinend mit Diamantglanz, sie schm. unter Aufschäumen, Härte 5, D. 3,4. Zus. 32,10 SiO_2, 40,00 TiO_2, 27,14 CaO mit Spuren von Eisen. Das *Schwefeleisen* bildet kleine Kügelchen, aus deren Oberfläche kleine Krystalle hervorragen, die die größte Ähnlichkeit mit den am Markasit zuweilen beobachteten haben. Die krystallographische Messung ist schwierig, doch scheinen die Krystalle dem orthorhombischen Systeme anzugehören. Zus. der Krystalle Fe_4S_5. (Cr. **115**. 830—32. [14/11.* 92.].) SACHSSE.

Hans Winklehner, *Salzvorkommen in Südpersien.* Vf. berichtet über zahlreiche Salzquellen von bis zu 12% NaCl, Salzsteppen oder Kavice und grofsartige Steinsalzlager in Südpersien. Letztere haben nicht selten eine Länge von mehreren Kilometern, eine Breite von ca. 1000 m und eine Tiefe bis zu 300 m. Das Salz kann meist durch Tagebau ohne besondere Schwierigkeit gewonnen werden und dürfte eine Ausbeutung, namentlich der zahlreichen Vorkommen in der Nähe des Meeres, der Zukunft vorbehalten sein. Die Steinsalzlager sind wahrscheinlich Produkte des Eocäns. (Ö. **40** 579—83.) MUHLERT.

Franklin C. Robinson, *Phosphorsäure im Beryll.* Ein nicht gut krystallisierter, schwach grüner Beryll von Yarmouth bei Bowdoin enthielt:

Glühverlust	SiO_2	Al_2O_3	BeO	P_2O_5	Na_2O,K_2O	Li_2O,Cs_2O
1,53	64,70	17,76	12,18	2,76	1,10	

Wenn P_2O_5 und die Alkalien einen Teil der Beryllerde ersetzen, ist das Verhältnis: $H_2O : Al_2O_3 : BeO : SiO_2 = 1 : 2 : 6 : 12$. — Auch andere vom Vf. untersuchte Proben Beryll enthalten Phosphorsäure, aber in weit geringerer Menge. (JACh. **6**. 510—11. September 1892.) BODLÄNDER.

Fr. D. Chester, *Gabbros und mit diesen verbundene Gesteine in Delaware.* Diese Gesteine bilden NO bis SW streichende, dem Glimmerschiefer angehörige Züge, sind trotz abwechselnder Struktur geologisch eng zusammengehörige Massen, indem die in NO herrschenden massigen Ausbildungsformen stets in engstem Verbande mit geschieferten auftreten, und letztere, wo sie überhand nehmen, oft massige Kerne führen. Das vorherrschende Gestein ist ein Hypersthengabbro (Plagioklas, Hypersthen, Diallag, access. Quarz, Apatit, Pyrit, Magnesit, braune Hornblende, Biotit), der durch Aufnahme von brauner Hornblende in Gabbro-Diorit und Hornblendegneifs, durch Aufnahme von Biotit und Quarz in Pyroxengranitit (nicht Gabbro-Granit!) übergeht. Beachtenswert ist der Nachweis der sekundären Entstehung brauner Hornblende, den CHESTER erbracht zu haben glaubt; Hypersthen wird durch Zwischenbildung von Tremolit, Diallag direkt in braune Hornblende übergeführt. (Bull. U. St. geol. Surv. **59**. 1—43. — WJa. 1892. I. 79—80. Ref. MILCH.) SAUER.

G. F. Becker, *Geologischer Überblick der Quecksilberlagerstätten an der pacifischen Seite.* Wie eine der Abhandlung beigegebene, die Verbreitung der Quecksilbervorkommen auf der ganzen Erde zeigende Karte erkennen läfst, sind diese Erze in ihrem Auftreten gewöhnlich an grofse Dislokationen und damit im Zusammenhange stehende vulkanische Eruptionen gebunden, so insbesondere auch in Kalifornien. Hier sind die Sedimente,, vorwiegend Sandsteine, alle cretaceïschen oder tertiären Alters, wahrscheinlich direkt von Granit unterlagert; dieselben sollen in Pseudodiorite, -diabase, in Serpentine und krystalline Schiefer umgewandelt sein. (Dafs Serpentine durch Metamorphose aus Sandsteinen hervorgehen können, war uns bisher nicht unbekannt. Wir bezweifeln stark die Richtigkeit dieser Angabe. Geradezu ungeheuerlich klingt es, dafs der über 1000 Quadratmiles zwischen Clear Lake und New Idria verbreitete Serpentin solchen Ursprunges sei. Ref. SAUER). Als Neubildungen der Sedimentkomplexe werden angeführt: Biotit, Muscovit, Augit, Hornblende, Plagioklas, Orthoklas, Quarz, Ilmenit, Titanit, Apatit, Granat, Nakrit, Chromit, Epidot und Glaukophan.

Die Metamorphose dieser Sedimente, die aus azoischen Granitdetritus gebildet wurden, soll sich in einer Tiefe von nur 1000—2000 Fufs vollzogen haben, und zwar durch Lag., welche vom Granit aus emporgedrückt werden. Nachdem die beträchtlichsten Dislokationen sich vollzogen hatten, gelangten erst gegen Ende des Miocäns die andesitischen Laven zur Eruption. Der Zinnober und seine Begleiter wurden durch die die Eruption begleitenden heifsen W. aus dem Granit ausgelaugt, die Erzlagerstätten sind nicht infragranitisch, was daraus hervorgeht, dafs sie in den Granit nicht hinabsetzen und in der Tiefe nicht reicher werden. Über die chemischen Vorgänge bei Abscheidung der Quecksilbererze geben uns die heifsen Quellen Sulphur Bank und Steamboat Springs Aufschlufs, wo durch Natriumsulfide unter Bildung des Doppelsulfides $4Na_2S.HgS$ das Metall gel. und hieraus durch Ammoncarbonat, schweflige Säure, Borax etc. ausgeschieden wird. Von den begleitenden Erzen sind Gold, Schwefel, Cu, Zinkblende ebenfalls in Natriumsulfid löslich. (Seventh ann. Rep. U. St. geol. Surv. 961—85. — MJa. 1892. I. 85—86. Ref. MÜGGE.) SAUER.

J. H. L. Vogt, *Beiträge zur Kenntnis der Gesetze der Mineralbildung in*

Schmelzmassen und neovulkanischen Ergufsgesteinen. Im künstlichen Schmelzfluís, welcher SiO_2 und die Basen Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, CaO, MgO, Na_2O, K_2O enthält, hat man bisher folgende Mineralien mit Sicherheit darstellen und nachweisen können: die Mineralien der Olivingruppe, Enstatit, Hypersthen, Augit, Wollastonit, Rhodonit, Babingtonit, Anorthit, Labradorit, Oligoklas, Melilith, Gehlenit, Nephelin, Leucit, Magnesiaglimmer, Granat, Magnesit und Eisenglanz. Dagegen erscheint eine Darstellung der folgenden Mineralien aus einfachem Schmelzfluís nicht wahrscheinlich: Quarz, Orthoklas, Mikroklin, Anorthoklas, Albit, der Amphibole, Kaliglimmer, Turmalin, der reinen Thonerdesilikate (Andalusit, Disthen, Sillimanit, Topas, Staurolith), der Skapolithe, Vesuvian, Cordierit und Epidot. — Während die Olivine der jüngeren Eruptivgesteine nur wenig und ausnahmsweise CaO führen, tritt letzterer häufiger in den Olivinen der Schlacken auf, was darauf zurückgeführt wird, daís letztere überhaupt Ca-reicher werden und schneller erstarren. Auch scheint von Bedeutung zu sein, daís das Magma möglichst genau aus R_2SiO_4 bestehe, was bei den natürlichen Ergufsmassen mit ihrem relativ hohen Al_2O_3-Gehalte nicht zutrifft. Die CaO-reichen Olivine der Schlacken sind in der Regel nach der Brachyaxe stabförmig entwickelt. — Was die Zus. des Augits betrifft, so wird dieser auch nicht bloís als ($CaSiO_3$, $RSiO_3$) gebildet, in Ca-reichen Schlacken mit mehr Ca als Mg, können sich noch Augite von der Zus. $3CaSiO_3$, $MgSiO_3$ ausscheiden; werden die Schmelzflüsse extrem kalkreich, dann scheidet sich kein Augit, sondern ein hexagonales Kalksilikat aus. Für die Bildung thonerdehaltiger Augite aus Schmelzflüssen muís sich letztere Zus. etwa der Formel: $RSiO_3 + nAl_2Si_2O_5$ nähern. — An Stelle des genannten als Mineral unbekannten hexagonalen Kalksilikates ($Ca(Fe, Mg, Mn)SiO_3$) bildet sich wohl auch Wollastonit. Schmelzflüsse mit vorwaltendem $MgSiO_3$ bringen die monokline oder trikline, von EBELMEN zuerst dargestellte Form des Enstatits, die sich durch polysynthetische Zwillingsbildung auszeichnet, zur Ausscheidung. Eine neue heteromorphe, monokline oder trikline Modifikation des Hypersthens ($FeSiO_3$) wies Vf. in einer $FeSiO_3$-reichen Schlacke der Nickelrohsteinschmelzen von Skjäkerdalen nach, die auch verzwillingt ist, mit 20—30° gegen die Vertikalaxe auslöscht und sich durch niedrige Interferenzfarben auszeichnet. — Der schon früher vom Vf. näher untersuchte Mg-Glimmer bildet sich in Schlacken (Kafveltorp), die einen Zuschlag von 1—3% Fluorit erhalten. Die Zus. dieser Schlacken ist ähnlich jener von CHRUSTSCHOFF zur Glimmerdarstellung angewandten. Für die Mineralien der Melilithgruppe weist der Vf. 9—10 chemisch und mineralogisch verschiedene Glieder nach, die sich aus zwei isomorphen Endgliedern zusammensetzen, von denen das eine der Gehlenit, das andere der Åkermanit ist (letzterer als Mineral nicht bekannt). Beide Mineralien sind Salze einer neuen hypothetischen Kieselsäure $H_6Si_2O_{10}$, für welche der Name Pyrokieselsäure vorgeschlagen wird ($3H_4SiO_4 - 2H_2O = H_6Si_2O_{10}$), sie läfst sich als Verb. von 1 Orthokieselsäure + 2 Metakieselsäure auffassen. Die in Gehlenit eintretende Al_2O_3 denkt sich der Vf. als Vertreter von SiO_2 oder einer Si-Molekülgruppe. Åkermanit scheidet sich aus mäfsig basischen, thonerdefreien Schmelzflüssen aus, bildet quadratische Tafeln mit Umrissen entsprechend oP, $\infty P\infty$, $\breve{\infty}P$, spaltet nach $\infty P\infty$ und oP, ist optisch einaxig, positiv und besitzt matte Interferenzfarben. Die optisch sieben unterscheidbaren, in den Schlacken nachgewiesenen Glieder der Melilithgruppe sind: Åkermanit, Zwischenglied zwischen diesem und dem optisch positiven Melilith, optitsch positiver Melilith, scheinbar isotroper Melilith, eigentlicher Melilith, Zwischenglied zwischen Melilith und Gehlenit, Gehlenit. — Die Pflockstruktur des natürlichen Gehlenits und Melilithe findet sich auch bei den positiven und isotropen Gliedern der Gruppe, und ähnlich wie bei den Plagioklasen ist hier isomorphe Schichtung entwickelt, wobei optisch positive und negative Glieder mit einander abwechseln. Jedoch haben sich hier, im Gegensatze zu den Plagioklasen, die basischen Mischungen zuletzt ausgeschieden. (Arch. for Mathem. og

Naturvidensk. Kristiania. **13**. 1—96. 310—402. — MJa. 1892. I. 88—93. Ref. TRAUBE.) SAUER.

R. Beck, *Über Brookit als Kontaktmineral.* Der Knotenglimmerschiefer der Jonasmühle, welcher aus einem an Kohlepartikeln reichen silurischen Thonschiefer hervorgegangen ist, besteht aus Quarz, Biotit, Muscovit, kohliger Substanz, z. T. durch Graphit ersetzt, aus Cordierit, Turmalin, Magnetit, Pyrit, Rutil. In der schwärzlichen Hauptmasse des Knotenglimmerschiefers bemerkt man 1—2 cm breite Flasern, die fast gar keinen Cordierit führen, lichter gefärbt sind und etwas metallisch glänzen. Diese Lagen nun führen reichlichst Brookit in den bekannten charakteristischen Formen. (MJa. 1892. I. 159—60.) SAUER.

Franklin C. Robinson, *Analyse von Kalksteinen von Maine.* Die zum Brennen von Kalk benutzten dichten Kalksteine von ROCKLAND, THOMASTON und WARREN in Maine enthalten 0,87—5,8% SiO_2, 0,01—0,63% $(FeAl)_2O_3$, 52,2—98,90% $CaCO_3$ und 0,0—42,0% $MgCO_3$. (JACh. **6**. 509—10. September 1892.) BODLÄNDER.

R. Helmhacker, *Das Vorkommen der Kohlen im Kaukasus.* Nördlich und südlich von der aus jungen krystallinischen Eruptivgesteinen der Trachyt- u. Andesitfamilie bestehenden Centralkette des Kaukasus lagern sich Phyllitgesteine an, die jedenfalls älter als der Lias sind, darauf Jura, Kreide und Tertiär. Die tiefsten Juraschichten, der Lias, bestehen aus wechsellagernden marinen und limnischen Schichten von sandsteinartigem Charakter, die reichlich Steinkohlenlager enthalten. Der kohlenführende Lias des Kaukasus entspricht dem Sinemurien der österreichischen Stufe der „Grestener Schichten des Lias". Auf dem nördlichen Abhange des Kaukasus werden zwei kohlenführende Horizonte unterschieden. Namentlich geht am Flusse Karakent lebhafter Bergbau in Flötzen von 45—63 cm Mächtigkeit um. Auch an zahlreichen anderen Orten, die der Vf. aufführt, sind Kohlen und Brandschiefer gefunden worden. Am Südabhange des Kaukasus besitzt die Zone des Lias eine gröfsere Ausdehnung. Das bedeutendste Vorkommen von Liaskohlen findet sich am Tkoibul, 53 km nördlich von Kutais; die Gesamtmächtigkeit der Steinkohlenlager beträgt dort $15^1/_4$ m. Die Kohlenlager sind im Streichen auf $3^1/_2$ km bekannt. *Lignite* sind im Flufsgebiet des Kury bekannt und bestehen aus ziemlich festen, glänzenden, pechschwarzen Glanzkohlen von muschligem Bruch mit 15% Asche. (BHZ. **41**. 409—11. Prag. 11/11. 92.) BODLÄNDER.

A. Agrestini, *Schwefelwasser und Schlamm des Valle del Gallo.* Die Ortschaft Gallo, in deren Nähe die Quelle entspringt, liegt in der Umgebung von Urbino. Vf. giebt die ausführliche Analyse der Quelle und des aus ihr sich absetzenden Schlammes. (Gz. **22**. II. 287—98. 7/10. 92. Urbino.) SACHSSE.

Patente.

Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall, Aktien-Gesellschaft, Leopoldshall, *Apparat zur Erzeugung elektrolytischer Diaphragmen.* Die Diaphragmen werden durch die Elektrolyse selbst hergestellt, indem eine Membran, wie Pergament, Asbestgewebe u. s. w. zur Trennung einer basische, Salze wie Calciumoxychlorid, Magnesiumoxychlorid etc. enthaltenden Anodenlösung und einer alkalisch wirkenden Lösung wie Ätzalkali benutzt wird. Beide Flüssigkeiten, an der Grenze zusammentreffend, bewirken eine Fällung und somit einen Belag, der hinreichend fest und trotzdem genügend porös ist. Das so erhaltene Diaphragma bietet den zerstörenden Einwirkungen von Lauge u. dergl. vollkommenen Widerstand. (Pbl. **13**. 983. DRP. 64 671. 9/11. 90.)

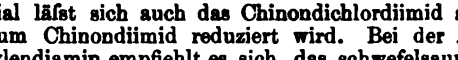
C. Bigot u. J. Schreiter, Hamburg. *Darstellung von Natriumborat.* Durch Zusatz von Borsäure zu Kalk und Borsäure enthaltenden Materialien entsteht vierfach borsaures Calcium, das man durch Umsetzung mit Glaubersalz in Borax und Gips überführt. (Pbl. **13**. 1006. DRP. 65 104. 7/11. 91.)

B. Mohr, London, *Oxydation von Eisenoxydulsalzlösungen.* Um bei der Extraktion von Schwefelkupfer durch Eisenoxydsalzlösungen die entstandene Eisenoxydulsalzlösung rasch zu regenerieren, wird letztere mit Basen (Kalkhydrat) versetzt, wodurch ein Teil des Eisens als Eisenoxydulhydrat ausgeschieden wird. Sodann wird Luft eingeblasen. Hierdurch oxydiert sich das gefällte Eisenoxydulhydrat zu Oxydhydrat und setzt sich unter weiterer Sauerstoffaufnahme mit dem Eisenoxydulsalz in neutrales und basisches Eisenoxydsalz um. Die ausgeschiedenen basischen Eisenoxydsalze werden durch Zusatz von Säuren gelöst, und alsdann wird die Lösung von neuem zur Kupferextraktion benutzt. (Pbl. **13**. 968. DRP. 64 452. 23/2. 92.)

P. W. Hofmann, Ludwigshafen a. Rhein, *Darstellung reiner Salicylsäure.* Die in bekannter Weise durch Sättigung von Phenolnatrium und Kohlensäure und Abdestillieren des hierbei freigewordenen Phenols entstehenden rohen Salicylsäurelaugen werden unter Erwärmung so lange mit einer Zinnchlorürlösung versetzt, bis die sich abtrennende obere Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Letztere wird von dem gebildeten öligen Bodensatz getrennt, mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedene Salicylsäure durch Abschleudern und Waschen von der Lösung befreit. Letztere Flüssigkeit und ebenso die durch Auskochen des erwähnten öligen Rückstandes entstehenden Laugen können entweder zur Auflösung neuer Mengen roher Salicylsäure dienen oder auf die darin noch enthaltene Salicylsäure und das Zinn verarbeitet werden. (Pbl. **13**. 1006. DRP. 65 131. 19/3. 92.)

Messinger, Cassel, und **F. Kehrmann**, Aachen, *Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Basen aus Brenztraubensäure und alkylierten o-Diaminen.* 10 kg Brenztraubensäure werden in eine Lösung von 12,2 kg Methyl-o-phenylendiamin in 15 kg rauchender Salzsäure und 15 kg Wasser unter Kühlung einlaufen gelassen. Durch Neutralisation mit Ammoniak oder Soda erhält man das durch Austritt von 2 Mol. Wasser entstandene Kondensationsprodukt von der Formel $C_{10}H_{10}N_2O$. Diese Base schmeckt bitter und ist in k. W. schwer, in W. von 50° ll., schmilzt bei 63—64° und siedet unzersetzt bei 308°. In derselben Weise kondensiert sich die Brenztraubensäure auch mit Äthyl- und Benzyl-o-phenylendiamin. Die hierbei entstehenden Basen schmelzen bei 96—97°, bezw. 99—100°. Diese stickstoffhaltigen Basen und ihre Salze sollen pharmazeutische Verwendung finden. (Pbl. **13**. 983. DRP. 64 923. 24/10. 91.)

E. Erdmann und **H. Erdmann**, Halle a/S., *Darstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure.* Das p-Phenylendiamin läfst sich glatt in eine Monosulfosäure überführen, wenn man die Base mit einem Oxydationsmittel und Alkalibisulfit behandelt. Das p-Phenylendiamin wird dabei zunächst in Chinondiimid übergeführt, das durch Addition von einem Molekül schwefliger Säure in p-Phenylendiaminmonosulfosäure übergeht:



Als Ausgangsmaterial läfst sich auch das Chinondichlordiimid anwenden, das durch Bisulfit zunächst zum Chinondiimid reduziert wird. Bei der Ausführung des Verfahrens mit p-Phenylendiamin empfiehlt es sich, das schwefelsaure Natron der Lösung des p-Phenylendiaminchlorhydrats vor der Oxydation mittels Kaliumbichromats zuzusetzen. (Pbl. **13**. 959. DRP. 64 908. 17/1. 92.)

R. Koepp & Co., Östrich im Rheingau, *Darstellung von Phenylglykokoll und seinen Derivaten aus den entsprechenden Verbindungen der Oxanilsäure.* Phenyl-, bezw. Tolyloxaminsäure, sowie deren Metallsalze, Ester und Amide liefern bei geeigneter Reduktion Phenyl-, bezw. Tolylglykokoll. Die Reduktion der Phenyl- oder Tolyloxaminsäure wird am besten in wässeriger oder saurer Lsg. mittels Zinkstaub ausgeführt, während die Salze in alkalischer (Soda-) Lsg. unter der Einwirkung von Natriumamalgam diese Umwandlung erfahren. Bei Anwendung der Ester oder Amide (bezw. Anilide) verfährt man in der Weise, dafs man die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung mit

Zink-, Eisen- oder Zinnspänen erwärmt, wobei gleichzeitig das Amid, bezw. Anilid verseift wird. Die Produkte sollen zur Indigosynthese, sowie zur Darstellung pharmazeutischer Präparate Verwendung finden. (Pbl. **13**. 960. DRP. 64 909. 19/1. 92.)

Kern & Sandoz, Basel, *Darstellung einer Mischung von β-Naphtylamin und β-Naphtolsulfosäure.* Das bei der Darstellung von β-Naphtylamin als Nebenprodukt auftretende β-Dinaphtylamin wird durch Behandlung mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in ein Gemenge von Disulfosäuren des β-Dinaphtylamins übergeführt, die beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter Druck auf 140 bis 160° in ein Gemenge von Monosulfosäuren des β-Naphtylamins und des β-Naphtols, bezw. β-Naphtol gespalten werden.

Die Trennung der verschiedenen Produkte geschieht in der Weise, dafs der Autoklaveninhalt nach dem Erkalten von dem die untere Schicht bildenden erstarrten β-Naphtol abgeschöpft und filtriert wird, wobei die β-Naphtylaminmonosulfosäuren zurückbleiben, während das Filtrat die β-Naphtolmonosulfosäuren enthält. (Pbl. **13**. 932. DRP. 64 859. 9/6. 91.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung von o-Äthoxy-ana-acetylamidochinolin.* An Stelle des im Hauptpatent Nr. 60 308 angewendeten o-Äthoxy-ana-amidochinolins oder seines salzsauren Salzes kann auch das bei der Reduktion von o-Äthoxy-ana-nitrochinolin mit Zinnchlorür entstehende Zinndoppelsalz der erwähnten Base durch Behandlung mit Eisessig, essigsaurem Natrium oder Essigsäureanhydrid in das entsprechende Acetylprodukt übergeführt werden. (Pbl. **13**. 1006. DRP. 65 102. 2/10. 91. — I. Zus.-Pat. zu 60 308. 12/3. 91.; C. **92**. I. 421.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung von o-Methoxy-ana-acetylamidochinolin.* Der von Fischer und Renouf durch Einwirkung von Jodmethyl auf o-Oxychinolin in Gegenwart von Ätzalkalien in methylalkoholischer Lösung erhaltene o-Oxychinolinmethyläther vom Siedepunkt 274° (B. **14**. 2570) wird zunächst mit starker Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure in das in Alkohol leicht und in W. unlösliche o-Methoxy-ana-nitrochinolin vom Schmelzpunkt 151½° übergeführt. Dieser Nitrokörper liefert durch Reduktion mit Zinn, bezw. Zinnchlorür und Salzsäure oder Eisenfeile und Salzsäure das o-Methoxy-ana-amidochinolin, ein in gelben Nadeln krystallisierendes, alkohollösliches Produkt vom Schmelzpunkt 155—156°, aus welchem schliefslich durch Acetylierung auf die bekannte Weise das gewünschte o-Methoxy-ana-monoacetylamidochinolin vom Schmelzpunkt 178—179° erhalten wird. Dasselbe ist in w. W. ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer l. und soll ebenso wie das o-Äthoxy-ana-monoacetylamidochinolin antipyretische und antineuralgische Eigenschaften besitzen. (Pbl. **13**. 1006. DRP. 65 110. 10/1. 92. — II. Zus.-Pat. zu 60 308. 12/3. 91.; C. **92**. I. 421 u. I. Zus.-Pat. zu 65 102 vorstehend.)

Notizen.

J. Frič, Prag-Weinberge, *Über die Art der Behandlung der Polarisationsapparate mit Rücksicht auf ihre mechanische Einrichtung.* (ZZInd. **17**. 7—21.)

A. Müntz und **A. Ch. Girard**, *Vergleichende Versuche über den Wert stickstoffhaltiger organischer Düngemittel.* (Annales agronomiques **17**. 289—304; Bied. **20**. 656—62.)

P. Dehérain und **M. Paturel**, *Versuche mit Rübenkulturen auf dem Versuchsfelde zu Grignon 1890.* (Annales agronomiques **16**. 542—58.; Bied. **20**. 681—87.)

H. Winberg, *Fütterung von Schweinen mit Reisfuttermehl.* (Winberg und Engström, tidskrift för landtmän **12**. 35—57; Bied. **20**. 679—80.)

C. A. Gössmann, *Fütterungsversuche mit Ochsen.* (Bulletin Nr. 40 der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Massachusets, Juli 1891. 7—16; Bied. **20**. 665—71.)

R. Frühling, *Analysen braunschweigischer Biere.* (ZAng. 1891. 665.)

Schlufs der Redaktion: den 20. Dezember 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. **Nr. 2.** **11. Januar.**

Apparate.

C. Altmann. *Ein neuer Thermoregulator für Petroleumheizung bei Thermostaten.* Der hier beschriebene Thermoregulator läfst sich aufser für Petroleum auch für jedes andere Heizmaterial verwenden; Petroleum ist aber am geeignetsten, weil die Flamme am ruhigsten brennt und die Temperaturdifferenzen derselben an und für sich sehr gering sind. Jede Petroleumlampe läfst sich dazu gebrauchen, doch empfiehlt es sich, eine solche mit möglichst grofsem Reservoir und einem daran befindlichen Tubus zu nehmen. Die ganze Regulierung geschieht auf elektrischem Wege mit 2 Kontaktthermometern. Das eine derselben kommt in einen der Tuben des Thermostaten, das andere mit dem ersten Thermometer in Verb. stehende bewirkt beim Hinausgehen der Temperatur über die gewünschte Grenze mittels Elektromagnetes einen Schlufs zweier Glimmerplatten, welche an dem oberen Teil des Cylinders der Petroleumlampe etc. befestigt sind. Hierdurch wird die Wärme von dem Boden des Thermostaten abgeleitet, bis ein Fallen der Temperatur im Innern des letzteren stattgefunden hat. (CBk. **12**. 654—55 15/11. [5/10.] 92. Berlin. Firma Robert Muencke.) Proskauer.

Max Kähler, *Über einen neuen Trockenschrank.* Dieser neue Trockenschrank ist aus dünnem, mit Asbestplatten belegtem Eisenblech gebildet und kann durch Einlegen von vier durchlöcherten Metallblechsorten in vier Räume geteilt werden, die durch einen einfachen Bunsenbrenner z. B. auf 100—160° geheizt werden können. Für geringere Temperaturen genügen auch leuchtende Flammen (Petreumlampe, Schnittbrenner), deren sonst verloren gehende Wärme auf diese Weise ausgenutzt wird, ohne dafs Leuchtkraft verloren geht. Nimmt die Temperatur im Innern des Trockenraums allmählich von unten nach oben zu ab, so ist doch in jedem einzelnen Raum eine nahezu konstante Temperatur wahrzunehmen. Dies wird bewirkt durch einen stetig auf steigenden heifsen u. trocknen Luftstrom, der zwischen dem erhitzten prismatischen Hohlkörper *AC* u. einem denselben seitlich umgebenden Metallblechmantel *B* hindurchstreichend, durch ersteren u. vier Röhren *D* erwärmt wird. Letztere dienen zur Aufnahme der Verbrennungsgase der Flamme und führen diese aus dem Innern des Trockenraumes an den Kanten entlang. Sie verlassen denselben mit nur so viel Wärme, als nötig ist, um die Kondensation der Wasserdämpfe zu verhindern.

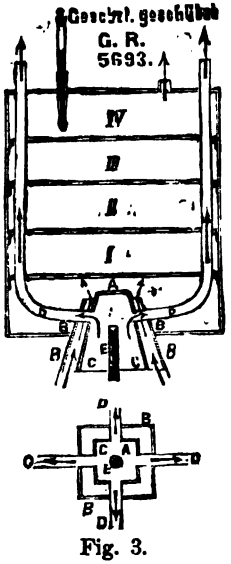


Fig. 3.

Durch diese Luftzirkulation können grofse Mengen W. verdampft werden und würde sich dieser neue Trockenschrank aus diesem Grunde namentlich zur ununter-

brochenen Trocknung gröfserer Mengen feuchter Substanzen eignen, wozu ihn auch seine Dimensionen[1]) 30 : 30 : 45 befähigen.

Nachstehende Tabelle giebt Aufschlufs über die während einer Stunde verdampfende Menge Wassers unter Anwendung eines einfachen Bunsenbrenners.

Beschickung			Wasser verdampft			Summa Wasser	Zeit	Temperatur.	W. in 1 Stunde verdampft
Raum I	Raum II	Raum III	Raum I	Raum II	Raum III			Raum III	
80 g Asbest, 150 g Wasser Porzellan	4 Schalen à 50 g Wasser Summa 200 g W.	4 Schalen à 25 g Wasser Summa 100 g W.	150 g	150 g	70 g	370 g	3 h	100° 65° 92°	120 g

(Berlin. Orig.-Mitt. v. Vf.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

Thomas Ewan und **W. R. Ormandy**, *Eine Methode zur Messung der Dampfdrucke von Lösungen.* (ChN. **66**. 288. — C. **92**. II. 957.) BODLÄNDER.

A. Etard, *Der Schmelzpunkt der Lösungsmittel als untere Grenze der Löslichkeit.* Vf. weist nach, dafs das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs in der Nähe seines F. (−115°) für Naphtalin, Triphenylmethan, Diphenylamin und Phtalsäureanhydrid fast Null wird. Ähnlich verhält sich auch das normale Hexan aus Petroleum, dessen F. wahrscheinlich noch unter −100° liegt. Die Löslichkeit des Naphtalins und Tripenylmethans in diesem KW-stoff kann 100% erreichen, aber von −50° an ist sie schon geringer als 3%. (Cr. **115**. 950—53. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

F. Kohlrausch, *Über Lösung von Natriumsilikaten; insbesondere auch über einen Einfluſs der Zeit auf deren Konstitution.* Das molekulare Leitungsvermögen des einfachen Natriumsilikats wächst bei Verdünnung sehr schnell. Es beträgt 10^7 k/m bei Veränderungen von:

0,0001	0,001	0,01	0,1	0,5	1	3	6 g-Mol. $^1/_2Na_2SiO_3$ im Liter
125	134	128	108	81	66	35	12.

In verd. Lsg. leitet also das Salz besser als alle anderen Salze, in konz. Lsg. gehört es zu den schlechtest leitenden Salzen. Wahrscheinlich findet in verd. Lsgg. eine hydrolytische Dissociation in NaOH und Polysilikate statt. Relativ noch stärker nimmt das Leitungsvermögen bei Verd. der Lsgg. des Polysilikats $Na_2O.3{,}4SiO_2$ zu; dasselbe hat bei der Verd. von 1 g-Mol. 10^7 k/m = 23, bei 0,0001 g-Mol. = 97. Die Temperatur übt auf das Leitvermögen verd. Lsgg. bei diesen Salzen einen stärkeren Einfluſs als bei irgend welchen anderen aus. Setzt man zu Natronlauge allmählich Lsgg. von Kieselsäure, so sinkt das Leitungsvermögen stark, bis es bei $2SiO_2$ auf 1 Na_2O etwa $^5/_8$ des Anfangswertes erreicht, und bleibt dann konstant. Vereinigt man eine Lsg. von Ätznatron oder Natriumsilikat mit einer Lsg. eines Polysilikates, die mehr als 2 Äquivalente SiO_2 enthält, so hat die Mischung anfänglich ein gröfseres Leitungsvermögen als später, und der Endwert wird zuweilen erst nach 3 Stunden erreicht. Die Einw. der CO_2 der Luft war hierbei ausgeschlossen. Für die erste Zeit nach der Vermischung läfst sich die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Zeit durch eine Exponentialform ausdrücken, wonach also der

[1]) Die Schränke werden durch die Firma MAX KÄHLER, MARTINI-Berlin in jeder beliebigen Dimension angefertigt.

Abstand vom Endzustande proportional seiner Gröfse abnimmt. Gewisse Zeit nach der Vermischung aber beginnt die Änderung des Leitungsvermögens langsamer zu erfolgen als der Formel entspricht. Es findet sowohl eine langsame Rk. zwischen Polysilikat und Alkali, als auch eine Nachwirkung der Verdünnung der Lsg. des Polysilikats statt, indem der Gleichgewichtszustand der Teile einer verdünnten Lsg. erst lange Zeit nach der Verd. eintritt. (W. **47**. 756—64; Strafsburg.) BODLÄNDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.* (Forts. zu **92**. II. 696.) Bei den Lsgg. der Nichtelektrolyte in W. und Benzol sind die Molekulerniedrigungen annähernd konstant und stimmen annähernd mit den nach der VAN'T HOFF'schen Formel berechneten Werten überein, jedoch übersteigen die Abweichungen die möglichen Versuchsfehler bedeutend, und im Mittel aller Werte ergeben konzentrierte Lsgg. gröfsere, verdünnte kleinere Werte, als die Theorie erfordert. Die bei Elektrolyten auf Grund der Dissociationstheorie angebrachten Korrekturen bringen nur in sehr verdünnten Lsgg. annähernde Übereinstimmung der theoretischen mit den gefundenen Werten hervor. Von den 11 untersuchten Substanzen liefs nur eine eine Einkurvenzeichnung zu, ohne dafs der scheinbare Fehler der Punkte weit gröfser erschien als der bekannte experimentelle Fehler. Bei den anderen Substanzen ergab nur eine Einteilung der Werte in mehrere durch Knicke getrennte Kurve Übereinstimmung des scheinbaren mit dem möglichen Fehler. Zerlegt man die graphische Darst. der bei A. und Harnstoff erhaltenen Werte in mehr Abteilungen, als nach der Ansicht des Vfs. thatsächlich vorhanden sind, so wird die Annäherung der gefundenen Werte an die Einzelkurven nur unwesentlich gröfser. Läfst man aber einen der nach des Vfs. Ansicht existierenden Knicke aus und bringt die Werte zweier benachbarter Abschnitte in eine Kurve, so wird die Abweichung um Hunderte, ja Tausende von Prozenten vergröfsert. Ferner werden beim A. $^{26}/_{27}$ der ganzen Zeichnung durch eine Kurve dargestellt, das letzte $^{1}/_{27}$ läfst sich aber nicht ohne sehr starke Vergröfserung der Fehler in dieselbe Kurve bringen. Dies spricht gegen die Anschauung, dafs nur deshalb die Mehrkurvenzeichnung bessere Übereinstimmung bietet, weil das ganze Feld in kleinere Abschnitte zerlegt wird. Sind die Krümmungswechsel die Folgen von Verbb. der gelösten Substanzen mit komplexen Wassermolekülen, so müfste dieselbe Grundzahl der Wassermoleküle in einer Reihe von Hydraten wiederkehren. Es ergaben sich aus den früheren Bestimmungen folgende Hydrate:

Molekularzusammensetzung:			Numerische Reihe:
$Ca(NO_3)_2 + 9100\,H_2O$ $H_2SO_4 + 8000\,H_2O$	8550 H_2O		8440
$NaCl + 3240\,H_2O$ $C_2H_6O + 2500\,H_2O$			3375
$NaCl + 1620\,H_2O$ $CaCl_2 + 1534\,H_2O$ $H_2SO_4 + 1500\,H_2O$	1551	1358 H_2O	1350
$CuSO_4 + 1100\,H_2O$ $C_{12}H_{22}O_{11} + 1034\,H_2O$	1067		
$Ca(NO_3)_2 + 640\,H_2O$ $H_2SO_4 + 605\,H_2O$ $CaCl_2 + 560\,H_2O$	600 H_2O		540
$C_4H_{10}O + 270\,H_2O$ $NaCl + 263\,H_2O$ $Cu(NO_3)_2 + 230\,H_2O$ $CuSO_4 + 223\,H_2O$	246 H_2O		216
$C_{12}H_{22}O_{11} + 170\,H_2O$ $CuSO_4 + 101\,H_2O$.			

In der „numerischen Reihe" ist jede vorangehende Zahl das $2^1/_2$fache der folgenden. In Anbetracht der Unsicherheit in der Lage der einzelnen Hydrate ist dem

Vf. die Tendenz des Wiederkehrens derselben Werte wahrscheinlich, doch legt er auf diese Regelmäfsigkeit noch kein besonderes Gewicht. Bei den Benzollsgg. des Naphtalins entsprechen die Knicke Verbb. mit 1820 und 156 Mol. C_6H_6, beim A. mit 64 Mol. C_6H_6. Der Vf. glaubt, dafs, wenn man auch die Annahme von Hydraten nicht machen will, man aus seinen Ergebnissen die Unhaltbarkeit der rein physikalischen Theorie der Lsgg. folgern müsse. (B. **25**. 3434—40. 17/11. 92.) BODLÄNDER.

Joji Sakurai, *Modifikation von Beckmann's Siedemethode zur Bestimmung der Molekulargewichte gelöster Substanzen.* Der Vf. hat (**92**. II. 26.) gezeigt, dafs man den K. einer Fl. sehr genau bestimmen kann, wenn man durch die sdd. Fl. ihren in einem anderen Gefäfse entwickelten Dampf leitet, wobei man die Stärke des Dampfstromes leicht regulieren kann. Die Genauigkeit der Bestimmung ist sehr grofs, und ein in $^1/_{1000}$ Grade eingeteiltes Thermometer bleibt nahezu konstant. Dieses Verf. läfst sich sehr gut auf die Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz aus dem K. ihrer Lsg. anwenden, wie folgende Zahlen ergeben:

Substanz	Siedepunkts-erhöhung	Gramm Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol.-Gew. beobachtet	Differenz
Salicylsäure = 138 . .	0,384	2,543	139,1	+0,8
„ . .	0,324	2,237	145,0	+5,1
„ . .	0,250	1,672	140.4	+1,7
Naphtalin = 128 . . .	0,725	4,493	130,1	+1,7
„ . . .	0,503	3,159	131,9	+3,0
„ . . .	0,267	1,609	126,6	−1,1
Jod, J_2 = 254	0,320	3,886	255,0	+0,4
„	0,204	2,528	260,2	+2,4
„	0,081	1,009	261,6	+3,0

Durch die beim Jod erhaltenen Zahlen wird die Angabe BECKMANN's bestätigt, wonach das Jod in den verschieden gefärbten Lsgg. in CS_2 und Ä. dasselbe normale Molekulargewicht besitzt. Lsgg. von S in CS_2 haben eine dem Molekulargewicht S_8 = 256 entsprechende Siedepunktserniedrigung; die gefundenen Werte des Molekulargewichts liegen zwischen 252,3 und 254,9. (JCh. **61**. 989—1003 und ChN. **66**. 291. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

James Leicester, *Das Leuchten von Gasflammen, teilweise zurückzuführen auf die Okklusion von Gasen durch Kohlenteilchen.* Ohne irgend welchen Beweis anzuführen, macht der Vf. auf die Möglichkeit aufmerksam, dafs die Okklusion von Gasen durch die nascierende Kohle unter so starker Temperaturerhöhung vor sich gehe, dafs dadurch ein Teil der Leuchtkraft der Flammen erklärt werde. (ChN. **66**. 295. 16/12. 92.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe. Notiz über das Auftreten von Farbe in Chinolinderivaten und von Fluoreszenz in Chininsalzen.* Über diese Arbeit ist bereits **92**. II. 923 referiert worden. In einem Nachtrag hierzu räumt der Vf. ein, durch ein Versehen beim Lesen von DUFTON's Arbeit (**92**. II. 915) zu der Ansicht gelangt zu sein, dafs dessen o-Chinolinderivate farblos sind. In Wirklichkeit sind sie, wie auch DUFTON angiebt, rot gefärbt, und damit fallen die Schlüsse zusammen, die der Vf. aus deren angeblichen Farblosigkeit zieht. Indessen hält es der Vf. für möglich, dafs die o-Verbb. keine einfachen Körper, sondern Gemische sind. Die Ansicht, dafs die ana-Verbb. ihre Farbe einer besonderen Struktur verdanken, verteidigt der Vf. auch jetzt noch. (ChN. **66**. 288. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

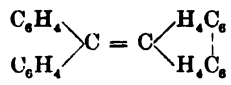
W. N. Hartley, *Beobachtungen über den Ursprung der Farbe u. über Fluoreszenz.* Gegenüber den Anschauungen von ARMSTRONG (s. d. vorst. Ref.) hebt der Vf. hervor,

daſs alle Substanzen, auch die scheinbar farblosen, in irgend welchen Teilen des Spektrums Absorption hervorrufen und daſs demnach zwischen den farbigen und den farblosen Stoffen kein prinzipieller Unterschied bestehe sondern der mehr zufällige, daſs bei den einen die Absorption im sichtbaren, bei den anderen im unsichtbaren Teile des Spektrums vor sich gehe. — Eine Reihe von Unterss. über Fluoreszenz führte zu folgenden Ergebnissen. Anthracen besitzt auſser der Fluoreszenz eine deutliche grüngelbe Farbe. Chinin l. sich in A. mit schön hellvioletter Fluoreszenz, HCl fluoresziert gar nicht, Chlf. nur sehr schwach, aber beide Substanzen haben die Eigenschaft, diejenigen Lichtstrahlen zu absorbieren, welche die Fluoreszenz des Chinins hervorrufen, und dadurch erklärt es sich, daſs die Lsgg. des Chinins in Chlf. und die wss. Lsg. des Chlorhydrats von Chinin nur schwache Fluoreszenz besitzen. — Für einige Alkaloide ist der Grad und die Farbe der Fluoreszenz so charakteristisch, daſs man sie dadurch erkennen kann. Normale A. der Äthylreihe und Fettsäure fluoreszieren, Glycerin hat violette, Benzol hellblaue, Azobenzol grünlichblaue, Bergkrystall helle bläulich-violette, Flintglas stark blaue, Kronglas sehr glänzende schöne, blaue Fluoreszenz. Manche Substanzen, welche in konz. Lsgg. keine Fluoreszenz besitzen, bekommen dieselben bei der Verdd., besonders, wenn sie eine sehr starke Absorption im Ultraviolett oder im sichtbaren Teil des Spektrums ausüben. Der Vf. glaubt nicht, daſs das o-Nitrophenol und das m-Nitranilin eine andere Formel als die üblichen im Sinne der von ARMSTRONG vorgeschlagenen erhalten müssen. (LChS. [1/12.*j: ChN. **66**. 298. 16/12. 92.) BODLÄNDER.

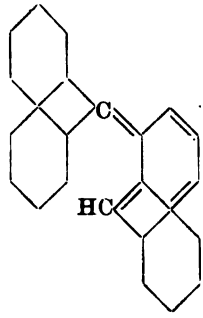
Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe V. Gefärbte Kohlenwasserstoffe und Fluoreszenz, eine Entgegnung auf Prof. Hartley's Beobachtungen über den Ursprung der Farbe und der Fluoreszenz.* (Vgl. das vorstehende Referat.) Der Vf. betrachtet seine Theorie (**92**. II. 923) über den Ursprung der Farbe noch nicht für abgeschlossen und giebt zu, daſs die bisher ausgesprochenen Ansichten noch in manchen Fällen einer Abänderung bedürfen. Der Vf. hat seine Beobachtungen auf die im gewöhnlichen Sinne des Wortes farbigen Stoffe aus dem Grunde beschränkt, weil festgestellt war, daſs alle farbigen Stoffe, deren Konstitution sicher ermittelt ist, zu einem Strukturtypus gehören. Die Farbe einer Verb. läſst sich nicht auf die Farbe ihrer Elementarbestandteile zurückführen, weil wir nicht wissen, ob die Elemente ihre Farbe einer bestimmten Beschaffenheit der Atome verdanken oder einer bestimmten Verkettung derselben im Molekül. Insbesondere wäre zu prüfen, ob Wasserdampf ebenso wie Sauerstoff und Ozon in genügend dicker Schicht blaue Farbe besitzt; die Farbe des flüssigen Ws. könnte auch von den polymeren Molekülen, die dasselbe zusammensetzen, herrühren. Ob wirklich A. und seine Homologen Fluoreszenz besitzen, kann erst für sicher festgestellt erachtet werden, wenn die absolute Reinheit dieser Stoffe konstatiert ist. Daſs sehr geringe Verunreinigungen starke Fluoreszenz hervorrufen, hat der Vf. beim Naphtylamin und den Naphtolsulfosäuren beobachtet, die um so weniger stark fluoreszieren, je reiner sie sind.

Daſs die Auffassung der Fluoreszenz als „Beginn der Farbe“ etwas sehr Hypothetisches ist, dessen ist sich der Vf. bewuſst; er führt aber zum Beweise, daſs diese Auffassung begründet ist, das Beispiel des Anthracens und des Phenanthrens an. Anthracen fluoresziert sehr stark und daſs dasselbe nach HARTLEY eine sehr schwache grünlichgelbe Farbe besitzt, erscheint dem Vf. als Stütze seiner Anschauung. Anthracen hat eine „chinonartige“ Konstitution, das isomere Phenanthren, welchem keine chinonartige Formel zugeschrieben werden kann, besitzt weder Farbe, noch Fluoreszenz. Wenn man die chinonartigen Radikale „beschwert“, indem man in das Anthracen an Stelle des zentralen Wasserstoffs Chlor oder Brom einführt, entstehen Verbb. von intensiv gelber Farbe; dagegen sind die analogen Substitutionsprodd. des Phenanthrens, z. B. das Dibromphenanthren, farblos. Anthrachinon und Phenanthrachinon aber sind beide gefärbt, das eine tief orange, das andere gelb.

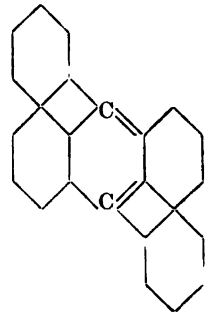
I



II



III



Auch das von DORP und DE LA HARPE dargestellte, von GRÄBE (**92**. II. 1072) näher untersuchte *Carotin* ist gefärbt. GRÄBE schreibt demselben die Formel I zu und bezeichnet es demgemäfs als Diphenylenäthen; der Vf. glaubt, dafs es besser *Erythrophen* genannt werden sollte, und dafs es die Formel II besitzt. Ein Körper der von GRÄBE dem Carotin zugeschriebenen Formel I müfste nach des Vfs. Anschauungen farblos sein. Der gelbe KW-stoff, welchen DORP und DE LA HARPE gleichzeitig mit dem Erythrophen erhielten, das *Xanthophen*, ist wahrscheinlich ein diphenyliertes Anthracen der Formel III. Beide KW-stoffe wären nach dieser Auffassung chinonartige Verbb., und die chinonartigen Radikale wären sehr stark beschwert, woraus sich ihre intensive Farbe erklären würde.

Dem o-Nitrophenol schreibt der Vf. nicht nur deshalb eine von der gewöhnlichen verschiedene Farbe zu, weil es gelbe Farbe besitzt, sondern auch, weil es in manchen anderen Beziehungen sich von seinen Isomeren verschieden verhält. HARTLEY ist im Recht, wenn er sagt, dafs eine geringe Verschiebung des Absorptionsbandes im Spektrum eine farblose Verb. zu einer gefärbten machen würde, aber der Vf. hält es für möglich, dafs der Grad der Verschiebung, die nötig wäre, um Färbung oder Fluoreszenz hervorzurufen, von einem bestimmten Charakter der Struktur abhängt. Das ist sicher der Fall beim Di-o-nitrophenol, welches gelb ist und intensiv rote Metallderivate, aber farblose Äther liefert. Der Unterschied der Farbe des Propylderivates und des Kaliumsalzes kann nicht von dem Gewicht der substituierenden Radikale bedingt sein, da dasselbe nahezu gleich ist, sondern von der Möglichkeit der intramolekularen Umlagerung. Diese aber hängt, wie aus PERKIN's Untersuchungen (**92**. II. 958) über die magnetische Drehung der die Acetylgruppe enthaltenden Verbb. hervorgeht, sehr von dem Volum des Substituenten ab.

Die von HARTLEY gegebene Erklärung des Mangels an Fluoreszenz beim Chlorhydrat des Chinins acceptiert der Vf., aber durch diese Erklärung wird des Vfs. Annahme nicht beeinflufst, dafs die Fluoreszenz des Chinins von einer Besonderheit der Struktur desselben bedingt ist.

Um ein Bild davon zu geben, wie er sich die Entstehung der Farbe in chinonartigen Verbb. denkt, nimmt der Vf. an, dafs diese Verbb. zwei „Farbenzentren" enthalten, die durch das Symbol $\supset$ ausgedrückt werden, und die zusammen wirkend die hindurch passierenden Lichtwellen beeinflussen. Substanzen, die zwei solche zusammenwirkende Farbenzentren nicht enthalten, bewirken nur im nicht sichtbaren Teil des Spektrums Absorption. Durch das Zusammenwirken zweier benachbarter $C \supset O$-Gruppen kann es erklärt werden, dafs auch solche Verbb., die wie Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$, oder Dibenzyl, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, keine Chinone sind, farbig sind. Die Farbenzentren können elastischen Gittern verglichen werden, welche durch die Verschiedenheit substituierender Gruppen Verzerrungen in der Breite und in der Länge erleiden und dadurch die passierenden Lichtstrahlen in verschiedener Weise

beeinflussen. — Vielleicht ist der Unterschied zwischen den Stoffen, die den sichtbaren und denjenigen, welche den unsichtbaren Teil des Spektrums beeinflussen, nicht zufällig, sondern durch die Natur des Sehorgans bedingt. Unsere Fähigkeit, Farben wahrzunehmen, ist an Organe geknüpft, die selbst aus chinonartigen Stoffen aufgebaut sind. Dadurch würden die Untersuchungen über den Ursprung der Farbe physiologisches Interesse gewinnen. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 299—300. 16/12. 92.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

B. Doss, *Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen. Mit 11 Figuren.* 1. *o-Toluidoisobuttersäureester*, F. 57°, aus Ä. krystallisiert, triklin-hemiëdrisch mit 0,8623 : 1 : 0,5041, bc = 92° 59′, ac = 133° 29,5′, ab = 97° 39,5′.

1. $CH_3.C_6H_4N<^{H}_{(C_3H_6).COOC_2H_5}$ 2. $CH_3.C_6H_4.N<^{H}_{(C_3H_6).COOC_2H_5}$.

2. *p-Toluidoisobuttersäureester*, F. 36°, aus Ä. krystallisiert, monoklin-hemiëdrisch mit 0,8106 : 1 : 0,6796, ac = 79° 30′.

3. *p-Tolylglycinester*, F. 48—49°, aus Ä. krystallisiert, triklin mit 0,3878 : 1 : 0,2595, bc = 90° 20′, ac = 112° 49′, ab = 91° 35,5′.

3. $CH_3.C_6H_4—N<^{H}_{CH_2.COOC_2H_5}$ 4. $C_6H_5.N<^{H}_{CO.CH_2OH}$.

4. *Glykolsäureanilid*, F. 92°, aus W. krystallisiert, monoklin mit 0,9366 : 1 : 1,208. ac = 64° 17′.

5. *Milchsäureanilid*, F. 58°, aus W. krystallisiert, monoklin mit 0.8590 : 1 : 0,6414, ac = 74° 57′.

5. $C_6H_5.N<^{H}_{CO.C=HOH}$ $\diagdown CH_3$ 6. $CH_3—CH—COOH$ / CH_2 / $CH_3—CH—COOH$.

6. *p-Dimethylglutarsäure*, F. 128°, aus einem Gemenge von Chlf. u. Lg. krystallisiert, monoklin mit 0,8274 : 1 : 0,70105, ac = 70° 15′.

7. *Äthylmethylglutarsäure*, von dieser Säure existieren zwei Isomere, von denen das eine, die Parasäure, F. 105°, das andere, die Mesosäure, F. 61° hat. Ein Gemisch beider Säuren, das bei 72—74° schmilzt, erhält man aus der Parasäure durch Erhitzen, und nur von diesem wurden aus Lg. meſsbare Krystalle erhalten, monoklin mit 1,2407 : 1 : ?; ac = 73° 48′.

7. $CH_3—CH—COOH$ / CH_2 / $C_2H_5—CH—COOH$ 8. $C_3H_7—C(H)—COOH$ / $CH_3—C(CH_3)—COOH$

8. *Propyldimethylbernsteinsäure*, F. 140—141°, aus W. krystallisiert, rhombisch mit 0,8778 : 1 : 0,5961. (ZKr. **21**. 96—112. 22/11. 92. [Juli 92.] Riga. Min. Inst. d. Polytechn.) NIES.

B. Lean und W. A. Bone, *Das Verhalten von Äthylen bei der Explosion mit weniger als seinem eigenen Volum Sauerstoff.* Über die Schluſsfolgerungen aus den Verss. ist bereits **92**. II. 509 u. 965 berichtet worden. Die Einzelergebnisse waren die folgenden:

Zus. der Mischung	1	2	3	4	5
Äthylen	56,03	54,18	49,77	48,64	49,41
Sauerstoff	39,46	41,52	45,81	45,84	47,69
Stickstoff	4,51	4,30	4,42	5,52	2,90

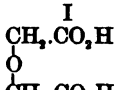
Zus. des bei der Explosion entstehenden Produktes	1	2	3	4	5
Ungesättigte KW-stoffe	5,53	3,77	2,78	2,14	—
Methan	5,96	3,77	2,52	2,55	1,01
CO_2	1,63	2,80	1,24	0,94	0,33
CO	38,85	44,84	47,79	46,53	49,11
Wasserstoff	43,30	41,72	43,32	45,35	48,78
Stickstoff	5,16	3,10	2,35	2,49	1,01

Gelegentlich der einzelnen Messungen stellte sich heraus, daſs Sauerstoff von rauchender Schwefelsäure merklich absorbiert wird, daſs dagegen weder konz. Kalilauge, noch alkal. Pyrogallollsg. Äthylen angreift. (ChN. **66**. 289. 9/12. 92.) BODL.

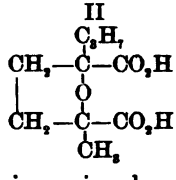
Victor Meyer, *Bemerkung über die Substitution aliphatischer Säuren.* Durch die Unterss. von MEYER u. MÜLLER (**92**. II. 611), sowie MEYER u. PETRENKO-KRITSCHENKO (S. 83) steht fest, daſs stets das dem bereits halogenisierten benachbarte C-Atom halogenisiert wird. Die frühere Annahme, das bereits halogenisierte werde nochmals halogenisiert, ist wohl deshalb leicht gemacht, weil bei Halogenisierung von Säuren α-Derivate erhalten werden, das Halogen also an das C-Atom tritt, das bereits ein „negatives" Radikal trägt. Faſst man aber nicht das Carboxyl, sondern das Hydroxyl als negatives Radikal auf, so wird auch bei den Säuren das benachbarte C-Atom halogenisiert. (B. **25**. 3310—12. 28/11. [7/11.] 92. Heidelberg Univ.-Lab.) WAGNER.

Richard Anschütz u. **Fernand Biernaux**, *Beiträge zur Kenntnis der Diglykolsäure und Thiodiglykolsäure.* Derivate der *Diglykolsäure*: 1. Diglykolsäuredichlorid, $O(CH_2COCl)_2$ (K. 116° bei ca. 12 mm, farblose ölige Fl.), aus Diglykolsäure (1 Mol.) und PCl_5 (2 Mol.). — 2. *Diglykolsäuredimethylester*, $O(CH_2.CO_2CH_3)_2$ (F. 36°, farblose Tafeln aus Ä.), aus dem Dichlorid (1) und Methylalkohol. — 3. *Diäthylester*, $O(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$ (K. 130° bei ca. 12 mm, wasserhelle, stark lichtbrechende Fl.; in Übereinstimmung mit HEINTZ). — 4. *Diglykolsäureanil*, $O(CH_2CO)_2N.C_6H_5$, F. 111°, Prismen aus Chlf.), aus Diglykolanilsäure durch Kochen mit Acetylchlorid. — 5. *Diglykolsäuredianilid*, $O(CH_2CO.NHC_6H_5)_2$ (F. 152° wasserklare Nadeln aus Ä.-A.), aus Diglykolsäuredichlorid in Ä. und Anilin. — Derivate der *Thiodiglykolsäure* (F. 129°; aus Monochloressigsäure nach der Methode von LOVÉN). — 1. *Thiodiglykolsäureanhydrid*, $S<[CH_2CO]_2>O$ (F. 102°; K. 158° bei ca. 10 mm, weiſse Nadeln aus Chlf.), durch Einw. von Acetylchlorid auf Thiodiglykolsäure (Kochen). — 2. *Dichlorid*, $S(CH_2COCl)_2$, mittels PCl_5. — 3. *Dimethyläther*, $S(CH_2.CO_2CH_3)_2$ (K. 135° bei 11 mm, farblose, stark lichtbrechende Fl.), aus dem Dichlorid (2) mittels Methylalkohol. — *Thiodiglykolanilsäure*, $C_6H_5NH.COCH_2—S—CH_2.CO_2H$ (F. 103°, Krystalle aus sd. W.), aus dem Säureanhydrid (1) mittels Anilin in Chlf. — 5. *Thiodiglykol-p-totilsäure*, $HOCO.CH_2—S—CH_2.CONH[4]C_6H_4[1]CH_3$ (F. 95°, weiſse Nadeln aus Ä.). — 6. *Thiodiglykolsäuredianilid*, $S(CH_2CONHC_6H_5)_2$ (F. 168°, Nadeln aus A.-Ä). — Es verhalten sich nach obigen Versuchen die Diglykolsäure u. Thiodiglykolsäure ganz ähnlich, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure und Glutarsäure. Verwandt mit der Diglykolsäure (I) ist die Cineolsäure (II.), (WALLACH und E. GILDEMEISTER):

I



II



welche beide Säuren in einem ähnlichen Verhältnis zu einander, wie die Bernsteinsäure und Camphersäure (v. MEYER-BALLO'sche Formel) stehen. Im Gegensatz zu

dem Cineolsäureanhydrid, welches nach WALLACH bei der Dest. in CO,CO_2 und ein ungesättigtes Keton zerfällt, destilliert das Diglykolsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck (760 mm) bei 240—241° unzersetzt. (A. **273**. 64—73. 24/11. [10/10]. 92. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. W. Fischer, *Wasserfreie Oxalsäure.* Krystalle von wasserfreier Oxalsäure werden am besten durch mehrmonatliches Stehenlassen der wasserhaltigen Oxalsäure mit konz. H_2SO_4 erhalten. Die Oxalsäure ist im wasserhaltigen u. im wasserfreien Zustande wl. in H_2SO_4; kalte konz. Säure nimmt 3% auf. Die wasserfreie Säure l. sich unter geringer Erniedrigung, die wasserhaltige unter Erhöhung der Temperatur. Beim Erwärmen erfolgt schnelle Lsg., u. beim Abkühlen scheidet sich die wasserfreie Säure zum Teil sofort aus, wobei eine übersättigte Lsg. zurückbleibt, aus der sich der Überschuſs erst allmählich absetzt. D. der wasserfreien Säure ist 1,878, des Hydrats 1,608. Beträgt die Konzentration der H_2SO_4 mehr als 60—70%, so ist nur wasserfreie Oxalsäure neben ihr beständig, unterhalb dieser Konzentration nur wasserhaltige. Ähnlich verhält sich HNO_3; aus einer Säure von D. 1,5 scheidet sich wasserfreie Oxalsäure aus einer von D. 1,2 das Hydrat aus. Die Krystalle der wasserfreien Oxalsäure scheiden sich aus der konz. H_2SO_4 in schönen groſsen, aus HNO_3 in minder gut ausgebildeten Krystallen aus.

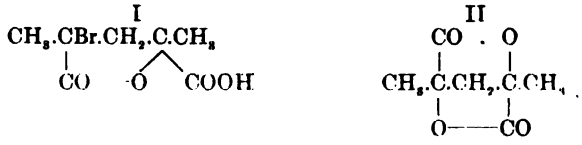
Um Oxalsäure zu entwässern, erwärmt man sie im Vakuum auf 60°, wobei keine Verflüchtigung des Hydrats erfolgt. Bewahrt man entwässerte, sublimierte Oxalsäure längere Zeit in einem zugeschmolzenen evakuierten Rohre auf, so entstehen allmählich aus dem ursprünglich vorhandenen Gewirr dünner Nadeln durch abwechselnde Sublimierung u. Verdichtung gute, glänzende Krystalle, ähnlich denen, die man aus konz. H_2SO_4 erhält. Wasserhaltige Oxalsäure zeigt keine solche Veränderung bei Aufbewahrung im Vakuum, scheint also minder flüchtig zu sein. Im Vakuum kann man Oxalsäure unzersetzt bei 150° sublimieren, u. selbst bei Erhitzung der Lsg. in konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade sublimiert ein Teil der Oxalsäure unzersetzt. In warmem Oxalsäureäthyläther oder Eg. ist wasserfreie Oxalsäure l. u. wird daraus als nicht krystallinisches Pulver abgeschieden. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 297—98. 16/12. 92.) BODLÄNDER.

Robert Otto und **Julius Tröger**, *Beitrag zur Frage nach der Konstitution der Glyoxylsäure.* Glyoxylsaures Kalium vereinigt sich bei Anwesenheit von HCl mit Thiophenol zu *Dithiophenylessigsäure*, $CH(SC_6H_5)_2COOH$, F. 104—106°, verhält sich also hierbei wie ein Aldehyd, nicht wie eine Dioxysäure. $KMnO_4$ spaltet aus Dithiophenylessigsäure CO_2 ab, es entsteht Diphenylsulfomethan, $CH_2(SO_2C_6H_5)_2$, dessen F. bei 120—121° gefunden wurde. Auch mit Äthylmerkaptan reagiert die Glyoxylsäure. (B. **25**. 3425—29. 28/11. [10./11.] 92. Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

K. Auwers und **H. Kauffmann**, *Über stereoisomere Derivate der symmetrischen Dimethylglutarsäuren.* Vff. haben die *o-Dioxydimethylglutarsäure*:

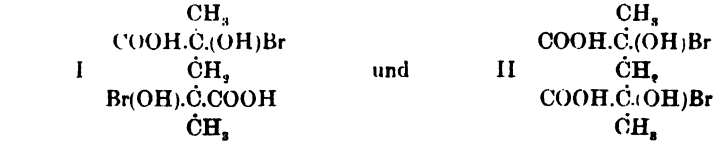
$$\begin{matrix} CH_3.C(OH).CH_2.C(OH).CH_3 \\ \dot{C}OOH \qquad\quad \dot{C}OOH \end{matrix}$$

(**90**. II. 136) näher untersucht und besonders das Verhalten bei der Bromierung der s-Dimethylglutarsäuren. Während nach den **91**. II. 419 entwickelten Gesetzmäſsigkeiten 2 Atome Brom aufgenommen werden muſsten, entstanden bromärmere zunächst für einfach bromierte Säuren gehaltene Prodd. Unter besonderen Bedingungen entsteht aber *Dibromdimethylglutarsäure*, F. 150°, oder ihr Anhydrid, F. 94—95°. In sekundärer Rk. entstehen durch Einw. von W. bromärmere Säuren, die als Monobromlaktonsäuren (I) aufzufassen sind. Sie entstehen bei der Bromierung der beiden Dimethylglutarsäuren.



Alle diese bromhaltigen Säuren werden durch Kochen mit W. oder durch kaltes Alkali zersetzt; Dibromsäure, ihr Anhydrid und die niedrig schm. Bromlaktonsäure, F. 112°, liefern die Dioxydimethylglutarsäure, F. 98°, die höher schm. Bromlaktonsäure, F. 197°, aber eine Oxylaktonsäure, F. 188°. Beide Oxysäuren gehen durch trockene Dest. in das Dilakton (II), F. 102—103°, über, das durch längeres Kochen mit Alkali wieder Dioxysäure liefert während die Oxylaktonsäure unverändert bleibt. Die hierbei zu erwartende Dioxysäure ist aber als Phenylhydrazid existenzfähig. Man erhält aus der Dioxysäure und dem Dilakton ein anderes Hydrazid als aus der Oxylaktonsäure. Beide Oxysäuren und das Dilakton hat inzwischen ZELINSKY beschrieben, auch schon Beziehungen und die gegenseitigen Isomerieverhältnisse klargelegt (92. I. 281).

Die begünstigten Modifikationen aller Derivate sind offenbar:



I für die racemische, also durch Kompensation rechts- und linksdrehender Moleküle inaktive Form, nur II für die durch intramolekulare Kompensation inaktive Form. Hiervon mufs man sich durch Betrachtung der verschiedenen Konfigurationen mit Hilfe KEKULÉ'scher oder FRIEDLÄNDER'scher Modelle überzeugen. Als racemisch mufs man auf Grund der Modellstudien bezeichnen: Dibromsäure (150°) und Dioxysäure (99°), ebenso Dibromsäureanhydrid und niedrig schm. Bromlaktonsäure (112°), wegen der Überführbarkeit dieser in Dioxysäure. Die hochschm. Oxylaktonsäure (188°), die keine Dioxysäure liefert, ist intramolekular kompensiert, ebenso die hochschm. Bromlaktonsäure (F. 197°), aus der sie entsteht. Das Dilakton mufs racemisch sein, weil nur dann zweimal W., ohne grofse Spannung im Molekül zu verursachen austreten kann, und weil es racemische Dioxysäure liefert.

Auffallend ist, dafs die Dibromsäure in Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur HBr abspaltet und Bromlaktonsäuren bildet, die Dioxysäure aber beständig ist. Man kann aber die Dioxysäure als Oxylaktonsäure + W. auffassen und mufs es eigentlich, da sie bei der Titration sich als einbasische Säure zeigt. Dafs nur einmal HBr leicht abgespalten wird, ist am Modell leicht verständlich, ebenso dafs eine — vielleicht bei höherer Temperatur eingenommene — genäherte Stellung der γ-Bromatome oder γ-Hydroxyle zu je einer Carboxylgruppe möglich ist u. die Abspaltung von 2 Mol. W. u. die Bildung des Dilaktons erklären kann.

Bemerkenswert erscheint weiter die Überführung der racemischen Dibromsäure in die hochschm. intramolekular kompensierte Bromlaktonsäure neben der niedrigschm. racemischen Bromlaktonsäure. Und zwar wird durch kalte Natronlauge fast nur racemische Säure, durch Kochen mit W. fast nur intramolekulare gebildet. Bei gewöhnlicher Temperatur endlich entsteht durch W. etwa gleichviel von jeder Säure. Es tritt also Umlagerung, d. h. ein Platzwechsel ein, der auch in anderen Fällen angenommen werden mufs, z. B. bei der Bildung desselben Anhydrids aus beiden Dimethylglutarsäuren.

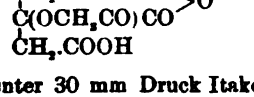
Es wird nun kurz die Frage nach der Erklärung solcher Umlagerungen berührt und hervorgehoben, dafs die Herleitung von Gesetzmäfsigkeiten aus dem verschie-

denen elektrochemischen Charakter der betreffenden Substituenten keine allgemeine Erklärung geben können, weil sie zu Widersprüchen führen. Wenn sich solche Umlagerungen besonders leicht bei vorhandenen Doppelbindd. (s. d. Erklärung von SKRAUP MCh. **12**. 107. 146 u. DELISLE A. **269**. 74) zeigen, so sind sie doch nicht auf sie beschränkt u. vollziehen sich auch bei gesättigten Verbb., wie das oben erwähnte Beispiel der Bromlaktonsäuren zeigt, zuweilen mit aufserordentlicher Leichtigkeit, nämlich durch W. bei gewöhnlicher Temperatur.

Vff. verallgemeinern deshalb als Ausdruck der jetzigen Sachlage eine Anschauung BAEYER's über die Verhältnisse bei den Hexahydroterephtalsäuren. Hiernach hört bei jedem Eingriff an einem C-Atom die Beständigkeit der Gruppierung auf, und es tritt Neuordnung ein, die aber nur zur Beobachtung kommt, wenn die Gegenwart einer oder mehrerer asymmetrischer C-Atome die Entstehung von Isomeren möglich macht. Für die Art und Weise der Neuordnung geben unsere heutigen stereochemischen Theorien über das C-Atom keine Erklärung, und dazu mufs noch umfangreiches Beobachtungsmaterial beschafft werden. Zahl und Art der Isomeriefälle und meist die Konfiguration kann durch die vorhandenen Theorien erklärt werden. Bei der Bromierung der Dimethylglutarsäure darf Brom nur kurze Zeit und bei niedrigerer Temperatur einwirken, sonst entstehen statt Dibromsäureanhydrid die isomeren Bromlaktonsäuren. Die Darst. der Dibromsäure ist sehr ausführlich beschrieben. Beschrieben ist die Säure u. ihr Anhydrid schon von AUWERS u. JACKSON (**90**. II. 136), die Oxysäuren von ZELINSKY (**92**. I. 281). Die Laktone der *Bromoxydimethylglutarsäuren* bilden Nadeln aus Essigester, F. 196,5—197° u. Zers., und Prismen aus Bzl., F. 112°, neu dargestellt sind die beiden Hydrazide. Das aus der Laktonsäure (s. o.) bildet Nädelchen aus A., F. 176,5°, das aus dem Dilakton oder der Dioxysäure etc. Nädelchen aus h. A., 186°. (B. **25**. 3221—47 14/11. [1/11.] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

S. Ruhemann und **R. S. Morrell**, *Dicarboxyglutaconsäure*. (ChN. **66**. 288. — C. **92**. II. 896.) BODLÄNDER.

T. H. Easterfield und **W. J. Sell**, *Anhydroderivate von Citronen- und Akonitsäure*. Aus wasserfreier Citronensäure u. Acetylchlorid wurde *Acetanhydrocitronensäure* von der wahrscheinlichen Formel:



dargestellt. Dieselbe krystallisiert aus Ä. in Gruppen von kurzen Säulen und schm. bei 115°. Bei höherer zersetzt sie sich und giebt bei Destillation unter gewöhnlichem Druck Citraconsäureanhydrid, bei Dest. unter 30 mm Druck Itakonsäureanhydrid. Bei der Hydrolyse entsteht Acetylcitronensäure. Anilin verwandelt die Acetanhydrocitronensäure in Citrodianilsäure, bei der Hydrolyse durch alkoh. Kali entsteht Akonitsäure, die auf diesem Wege am bequemsten gewonnen werden kann. Ammoniak verwandelt die Säure in *Citrazinsäure*.

Aconitsäureanhydrid wird durch Kochen von Akonitsäure mit Acetylchlorid im Überschufs gewonnen; es krystallisiert in farblosen, zerfliefslichen Oktaedern u. giebt bei Behandlung mit NH_3 *Citrazinsäure*. Aus Tricarballylsäureanhydrid und NH_3 konnten die Vff. Citrazinsäure nicht erhalten. (JCh. **61**. 1003—12 u. ChN. **66**. 291. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

Victor Meyer und **P. Petrenko-Kritschenko**, *Über die Einwirkung von Brom auf Chloräthyl und über einige Butanderivate*. Vff. geben eine Übersicht der Arbeit von MEYER und MÜLLER (**92**. II. 611) über die Substitution in der aliphatischen Reihe, deren Hauptergebnis die Thatsache ist, dafs bei glatter Substitution Chlor oder Brom nur an Kohlenstoff tritt, der noch nicht halogenisiert ist, u. zwar an den benachbarten. Sie teilen weiter mit, dafs Brom bei Ggw. von Fe Chloräthyl im Wasserbade in Bromäthyl und Äthylenbromid umwandelt. Bei der Bromierung von

n-Butylbromid u. sekundärem Butylbromid entsteht nach MEYER u. MÜLLER dasselbe Dibromid, daſs sie für $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$ halten. Vff. haben diese Verb. mit PbO u. W. bei 150° behandelt und Äthylmethylketon erhalten, so daſs die gegebene Formel richtig ist. n-Butylidenbromid, $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br.$, das man eigentlich beim Bromieren von n-Butylbromid erwartet, muſs, wie für *n-Butylidenchlorid*, $CH_3.CH_2CHCl.CH_2Cl$ — aus n-Butylaldehyd mit PCl_5 gewonnen, Öl, K 113—115° —, nachgewiesen wurde, mit PbO u. W. Butylaldehyd geben. *n-Butylbromid* geht also ebenso wie n-Propylbromid beim Bromieren in die sekundäre Verb. über. (B. **25**. 3304—10. 28/11. [7/11.] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Richard Anschütz und **William Orren Emery**, *Über den Perchlorameisensäureäthyläther und Perchloressigsäuremethyläther.* Nachdem CLOËZ gezeigt hatte, daſs Perchlorameisensäureäthyläther (I.) u. Perchloressigsäuremethyläther (II.) nicht nur sehr ähnliche physikalische Eigenschaften zeigen, sondern auch beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr und beim Behandeln mit W., Alkalien, A. die gleichen Umwandlungsprodd. liefern, wurden beide Substanzen als identisch betrachtet. Eine vergleichende Unters. beider Körper:

$$\text{I}\quad Cl.C{<}^{O}_{O-\underline{CCl_2}.CCl_3} \qquad\qquad \text{II}\quad CCl_3.C{<}^{O}_{O-\underline{CCl_2}Cl}$$

ergab nach Vff. eine ziemlich groſse Verschiedenheit in den Eigenschaften derselben: Perchlorameisensäureäthyläther, $C_3O_2Cl_6$ (F. 26—27°, prachtvolle, durchsichtige Krystalle; K. 209—210° bei 733 mm; K. 83—84° bei 10 mm; D^{36}_4 1,73702). — Perchloressigsäuremethyläther, $C_3O_2Cl_6$ (F. 34°, farblose Krystalle; K. 191—192° bei 733 mm; K. 73—74° bei 10 mm; D^{35}_4 1,67331). — Daſs aus beiden verschiedenen Körpern gleiche Umwandlungsprodd. entstehen können, ergiebt sich aus folgender Betrachtung: Im Perchlorameisensäureäthyläther werden sowohl das Chloratom des Chlorameisensäureäthyläthers, als auch die beiden Chloratome der mit Sauerstoff verbundenen CCl_2-Gruppe wie Säurechloridchlor reagieren und ein gleiches Verhalten werden im Perchloressigsäuremethyläther die Chloratome der mit Sauerstoff direkt verbundenen CCl_3-Gruppe zeigen. Bei beiden Körpern erhielt CLOËZ mittels W. neben Trichloressigsäure Salzsäure u. Kohlensäure. Angenommen, daſs zunächst in beiden Äthern bei Einw. von W. die unterstrichenen (s. o.) zwei Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden, so entstände dasselbe unbeständige Zwischenprod.:

$$Cl.C{<}^{O}_{O.CO.CCl_3} \qquad \text{oder} \qquad CCl_3C{<}^{O}_{O.CO.Cl},$$

aus welchem dann auch die gleichen Endprodd.: Salzsäure, Kohlendioxyd u. Trichloressigsäure resultieren müssen. Die gleiche Betrachtung führt für die Alkalien u. für A. zu dem gleichen Endresultat. (A. **273**. 56—63. 24/11. [10/10.] 92. Bonn. Chem.-Lab.) WACHTER.

Th. Müller, *Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Natriumcyanessigäther.* Durch Einw. von Succinylchlorid auf Natriumcyanessigäther erhält man den Succinocyanessigäther (vergl. **91**. II. 16). Als Nebenprod. entsteht bei derselben Rk. der *Succinodicyanessigäther* nach der Gleichung:

$$2CHNa{<}^{CN}_{CO_2.C_2H_5} + \begin{matrix} CH_2.COCl \\ | \\ CH_2.COCl \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2.CO.CH{<}^{CN}_{CO_2.C_2H_5} \\ | \\ CH_2.CO.CH{<}^{CN}_{CO_2.C_2H_5}. \end{matrix}$$

Der Succinodicyanessigäther ist ein weiſses, krystallinisches, in W. unl. Pulver, das sich in h. Ä. u. h. A. l., F. 135—136°. Bei Behandlung mit sd. W. zers. er sich wie der Succinocyanessigäther in Bernsteinsäure u. Cyanessigäther. Der Succi-

nodicyanessigäther, ist eine wahre Säure, die alkal. Carbonate zers. Diese Eigenschaft verdankt er den CN-, CO- u. $CO_2.C_2H_5$-Gruppen, die ihren Einfluſs auf den H der Methingruppe ausüben. Der Ä. ist zweibasisch. Vf. beschreibt einige Salze desselben. (Cr. **115**. 953—55. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

Julius Tröger, *Notiz über Meta- und Paraldehyd.* Ein Präparat von Metaldehyd hat sich nach etwa zehn Jahren in kurzer Zeit teilweise zu Paraldehyd verflüssigt. Auch das darauf geprüfte Sammlungspräparat von Paraldehyd zeigte sich entpolymerisiert, es war fast ausschlieſslich Acetaldehyd. (B. **25**. 3316—17. 28/11. [10/11.] 92. Braunschweig. Lab. f. synthet. u. pharm. Chem. u. techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Zur Geschichte des Rhodanacetons* (vgl. TCHERNIAC **92**. II. 702) Vf. stellt fest, daſs er mit WEBER, „verleitet durch die dürftigen ersten Angaben TCHERNIAC's über Rhodanaceton, in denen vor allem das Kriterium seiner Reinheit und der sichere Beweis seiner Ketonnatur vermiſst wird; sowie den von HANTZSCH u. WEBER berichtigten Irrtum TCHERNIAC's, über die Natur des Rhodanpropimins" allerdings anfänglich glaubte, das primäre ölige Produkt sei vielleicht nur unreines Oxythiazol, daſs er aber kurz darauf die Ketonnatur nicht nur bestätigte, sondern die Existens von α-Rhodanketonen durch Darstellung des Rhodanacetonphenons u. des Rhodanacetonoxims bewies. Die Aufgabe von ARAPIDES war, die Umwandlungsbedingungen der α-Rhodanketone in Oxythiazole zu ermitteln, nicht aber reines Rhodanaceton darzustellen, und er hat seine Aufgabe völlig gelöst. Immerhin war nach den Analysen das Rhodanaceton von ARAPIDES reiner, als das erste von TSCHERNIAC.

Nach den Beobachtungen TSCHERNIAC's ist aber zuzugeben, daſs völlig reines Rhodanaceton nicht durch W. allein in Methyloxythiazol übergeht, und daſs diese Umsetzung vielmehr bei ARAPIDES durch die vorhandenen Beimengungen veranlaſst war. (B. **25**. 3282—86. 28/11. [31/10.] 92. Zürich.) WAGNER.

O. Wallach und **M. Kuthe**, *Über Menthylamin.* Die Basen, die durch Reduktion von Linksmenthonoxim oder aus Linksmenthon mit Ammoniumformiat entstehen, sind verschieden. Zwar sind die KK. gleich, die Derivate verhalten sich wie folgt:

	Aus Menthonoxim.	Aus Linksmenthon u. Ammonformiat.
Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2.HCl$ . . .	F. noch nicht bei 280°	F. 189°
Formylverb., $C_{10}H_{19}NH.COH$ . . .	F. 102°	F. 117—118°
Acetylverb., $C_{10}H_{19}NH.CO.CH_3$ . .	F. 144°	F. 168°
Propionylverb., $C_{10}H_{19}NH.CO.C_2H_5$.	F. 89°	F. 151°
Butyrylverb., $C_{10}H_{19}NH.CO.C_3H_7$.	F. 76—77°	F. 106°
Phenylmenthylsulfoharnstoff, $C_{10}H_{19}NH.CS.NH.C_6H_5$ . . .	F. 135°	F. 178—179°.

Alle Verbb. der ersten Reihen zeigen Linksdrehung, alle der zweiten Rechtsdrehung, aber von anderer Intensität. Übrigens entsteht durch Ammonformiat auch etwas der gleichen linksdrehenden Verb. wie aus dem Linksmenthonoxim. (B. **25**. 3313—16. 28/11. [9/11.] 92. Göttingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Alb. Colson, *Rotation der Diaminsalze.* Vf. antwortet auf die ihm von FRIEDEL (Seite 16) gemachten Einwände, indem er die Richtigkeit der von ihm gemachten Ausführungen durch Citate aus VAN'T HOFF's Stereochemie zu beweisen sucht. (Cr. **115**. 948—49. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

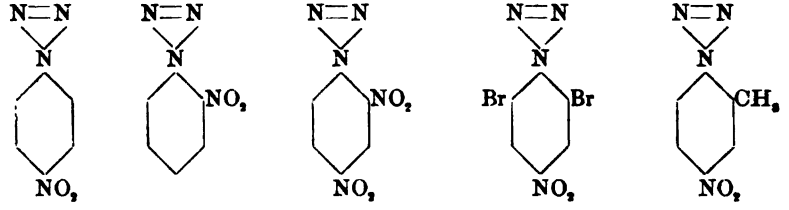
E. Drechsel, *Über das Verhalten des Alanins bei höherer Temperatur.* Während bei vorsichtigem Erhitzen Alanin sublimierbar ist und bei trockener Destillation

CO_2 und Äthylamin, bei Anwendung eines HCl-Stroms auch noch Laktimid u. W. bildet, tritt bei raschem Erhitzen Zerfall nach:

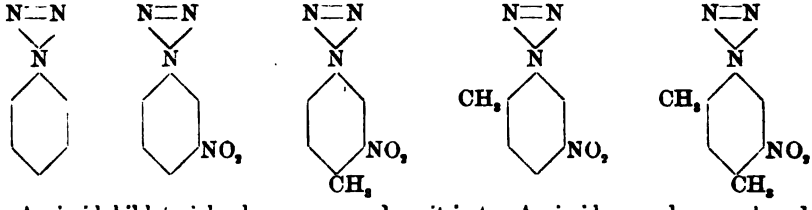
$$CH_3.CHNH_2.COOH = CH_3COH + CO + NH_3$$

ein. Zweckmäfsig destilliert man mit konzentrierter Phosphorsäure. Bemerkenswert ist die Wanderung eines Sauerstoffatoms an das nächste C-Atom. Die Rk. läfst sich vielleicht als Reagens auf α-Amidosäuren verwenden und erklärt wahrscheinlich die Bildung von CO_2 aus Lysin (**92**. II. 720), wenn diese Verb. α-ε-Diamidocapronsäure ist. Dann mufs neben CO und NH_3 daraus δ-Amidovaleraldehyd oder Tetrahydropyridin entstehen, und man gelangt vom Eiweifs zum Pyridin. (B. **25**. 3502—4. 12/12. [28/11.] 92. Bonn. Med.-chem. Inst.) WAGNER.

E. Nölting, E. Grandmougin und **O. Michel**, *Über die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure.* Azoimid aus aromatischen Azoimiden. Vor einiger Zeit (**91**. II. 661) ist mitgeteilt, dafs Dinitrodiazobenzolimid durch alkoh. KHO in Dinitrophenol und Azoimid übergeht. Die weitere Unters. ergab Bildung von Azoimid aus:



dagegen kein Azoimid aus:



Azoimid bildet sich also aus o- und p-nitrierten Azoimiden, andere werden durch alkohol. KHO nicht verändert.

Die Ausbeute ist nie grofs — 40% aus p-Nitrodiazobenzolimid — weil die Azoimide teils gespalten, teils nach:

$$NO_2-C_6H_4.N<\begin{matrix}N\\ \ddot{N}\end{matrix} + H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NO_2\end{matrix} + N_2$$

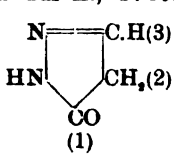
reduziert werden.

Aufserdem bildet sich aus p-Nitrodiazobenzolimid auch p-Azoxyphenetol. Für die Darst. kleiner Mengen Stickstoffwasserstoffsäure ist das Verf. bequem u. gefahrlos.

o-Dibrom-p-nitrodiazobenzolimid, $C_6Br_2H_2N_4O_2$, Nadeln, F. 68°; geht durch Sn und HCl in *o-Dibrom-p-phenylendiamin*, $C_6H_6Br_2N_2$, Nadeln aus h. W., F. 138°; $C_6H_6Br_2N_2.2HCl$, Nadeln, $C_6H_4Br_2N_2(COCH_3)_2$, Blätter aus verd. A., F. 108° unter Zers. Beim Kochen des Azoimids mit KHO entsteht auch *o-Dibrom-p-nitrophenol* (Acetat, $C_8NO_4Br_2H_5$, Nadeln, F. 178,5°), *o-Dibrom-p-nitranilin* (Acetat, $C_8N_2Br_2H_6$, Nadeln aus A., F. 135°) u. *Tetrabromazoxyphenol-m-nitrodiazobenzolimid*, $C_6H_4N_4O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 55°; *o-Nitrodiazobenzolimid*, $C_6H_4N_4O_2$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., A., F. 51—52°; *o-p-Dinitrodiazobenzolimid*, $C_6H_3N_5O_4$, braunrotes Pulver; *m-Nitro-o-toluoldiazoimid*, $C_7H_6N_4O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 73°, *o-Nitro-p-toluoldiazoimid*, $C_7H_6N_4O_2$, Nadeln, F. 69—70°; *p-Nitro-o-toluoldiazoimid*, $C_7H_6N_4O_2$, Nadeln, F. 68°; *m-Nitro-m-xyloldiazoimid*, $C_8N_4O_2H_8$, Nadeln aus verd. A., F. 75°,

o-Dibrom-p-nitranilin und 1,2,4-Dinitranilin werden schwierig diazotiert, man muſs in 5 Teilen konz. H_2SO_4 lösen und in die gekühlte Lsg. gepulvertes überschüssiges $NaNO_2$ eintragen und nach einigen Tagen unter starkem Umrühren auf Eis gieſsen. Nach u. nach geht die hierbei ausgeschiedene Base wieder in Lsg. (B. **25**. 3328—42. 28/11. [14/11.] 92. Mühlhausen. Chemieschule.) WAGNER.

R. v. Rothenburg, *Über das Pyrazolon.* Aus Acetessigester und Hydrazin erhält man kein Pyrazolon, sondern das Trihydrazid des Trimesinsäureesters, $C_9H_{12}N_6O_3$, Blättchen aus A., F. 100° unter Zers., dagegen erhält man aus Oxalessigester und Hydrazinhydrat Pyrazolon-(3)-carbonsäureäthylester, $C_6H_8N_2O_3$, Nadeln aus Ätheralkohol, F. 179° und Pyrazolon-(3)-carbonylhydrazin, $C_4H_6N_4O_2$, Nadeln aus W., F. 238°. Mit Hydrazinacetat entsteht nur der Ester, bei dessen Verseifung die Pyrazolon-(3)-carbonsäure, $C_4H_4N_2O_3$, entsteht, deren Ca-Salz unter CO_2-Abspaltung das Pyrazolon, $C_3H_4N_2O_2$, K. 77°, liefert. (B. **25**. 3441—44. 28/11. [23/11.] 92. Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.



(1)

C. van Wisselingh, *Über die Korklamelle und das Suberin.* Über die wesentlichen Resultate dieser Arbeit wurde bereits referiert **92**. II. 516. (Verh. d. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam; Verlag JOH. MÜLLER; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

A. K. Miller, *Studien über die Einwirkung von Brom auf Toluol. Darstellung und Eigenschaften von o- u. p-Bromtoluol u. von den daraus entstehenden Dibromtoluolen. o- und p-Bromtoluolsulfosäuren. p-Bromtoluol* liefert zwei Dibromtoluole, o-p- und m-p-Dibromtoluol, und zwar das letztere als Hauptprod. *o-Bromtoluol* giebt als Nebenprod. o-p-Dibromtoluol und als Hauptprod. o-m-Dibromtoluol, worin die Bromatome untereinander in p-Stellung sich befinden. p-Bromtoluol liefert auch eine geringe Menge 1 : 2 : 4 : 5-Tribromtoluol (CH_3 = 1), welches aus dem 1 : 2 : 4-Diderivat entstanden zu sein scheint. (JCh. **61**. 1023—36 u. ChN. **66**. 292. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

N. Collie und **W. S. Myers**, *Die Darstellung von Orcin und anderen Kondensationsprodukten aus Dehydracetsäure.* Orcin erhielten die Vff. nicht nur bei Behandlung von Dehydracetsäure und Dimethylpyron mit Barythydrat, sondern auch beim Erhitzen mit konz. Natronlauge. Zuerst bildet sich bei letzterer Rk. eine wirkliche Säure, welche unter Abspaltung von CO_2 in Orcin übergeht. Bei der Einw. von Barythydrat auf Diacetylaceton entsteht eine in hellen, gelben Nadeln krystallisierende Substanz vom F. 180—181°, welche wahrscheinlich ein Naphtalinderivat ist und nach der Gleichung:

$$2C_7H_{10}O_2 = C_{14}H_{14}O_3 + 3H_2O$$

entsteht; bei der Darstellung von Diacetylaceton mittels Barythydrat aus Dimethylpyron bildet sich ein Körper von prachtvoller blauer Fluoreszenz. Durch die Einw. von sehr konz. NH_3 auf Dehydracetsäure entsteht eine Amidodehydracetsäure, die in langen, seidenartigen Nadeln krystallisiert, F. 192—196° besitzt u. durch alkalische oder saure Hydrolyse leicht in Dehydracetsäure zurückverwandelt wird. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 298. 16/12. 92.) BODLÄNDER.

H. G. Söderbaum und **O. Widman**, *Über die Darstellung des o-Nitrobenzylalkohols.* (Vgl. PAAL und BODEWIG **92**. II. 898.) Kocht man 10 g o-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässertes K_2CO_3 und 150 ccm W. 4 Stunden unter Rückfluſs, so erstarrt die Fl. beim Erkalten. Man filtriert u. krystallisiert den o-Nitrobenzylalkohol aus sd. Bzl. Ausbeute 5 g. (B. **25**. 3290—91. 28/11. [7/11.] 92. Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

Wilhelm Wislicenus und **Andreas Jensen**, *Zur Kenntnis des Oxalessigesters. I. Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester.* Es entsteht Benzylidenoxalessig-

estersäure, $C_2H_5.OOC.CO.C<^{CH.C_6H_5}_{COOH}$ oder eher $COOH.CO.C<^{CH.C_6H_5}_{COOC_2H_5}$. $C_{12}H_{12}O_5$, Nädelchen aus w. W., F. 104—105°; $(C_{12}H_{11}O_5)Cu + 2CH_3OH$, grüne rhomboedr. Blättchen, beim Erhitzen bildet sich etwas Zimmtsäureester. Mit Phenylhydrazin bildet die Säure das Salz $C_{19}H_{20}N_2O_5$, Nädelchen aus A., F. 99° unter Zers. II. Diazobenzolchlorid liefert in alkal. Lsg. mit Oxalessigester eine Verb. $C_{14}H_{16}N_2O_5$, gelbe Nadeln, F. 72—73° unter Zers., die die BÜLOW'sche Rk. zeigt, also ein Hydrazon, und zwar das Monhydrazon des Dioxyweinsäureesters ist. In der That entsteht auch durch Phenylhydrazin dessen Osazon.

Bei der Rk. mit Diazobenzolchlorid tritt besonders in schwach alkal. Lsg. und bei raschem Zusatz des Diazochlorids ein rotes Harz, $C_{16}H_{16}N_4O_2$, auf, das allmählich krystallisiert. Die Verb. ist *Formazylcarbonsäureester*, $C_6H_5.N:N>C.COOC_2H_5$, dunkelrote Prismen, F. 113—114°. (B. **25**. 28/11. [24/11.] 92.) WAGNER.

S. Hoogewerff u. **W. A. van Dorp**, *Die o-Cyanbenzoësäure und ihre Bildung durch die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Ammoniak.* Bereits referiert (**92**. II. 708). Als neu ist nachzutragen, daſs o-Cyanbenzoësäure und Phtalimid auch durch eine interessante Umlagerung:

I $C_6H_4<^{CO}_{CH=NO}$ II $C_6H_4<^{COOH}_{CN}$ III $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH$

entstehen aus Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid. ALLENDORF, der Entdecker dieser Umlagerung (**92**. I. 58.), bemerkte bereits die Bildung eines intermediären Prod. zwischen (I) u. (III) und vermutete in demselben o-Cyanbenzoësäure, ohne jedoch den Beweis zu erbringen. — Durch Einw. von alkoh. Schwefelammonium auf o-Cyanbenzoësäure wurde nicht, wie gehofft, $C_6H_4<^{CSNH_2}_{COOH}$, sondern ein Körper $C_{16}H_{18}N_4O_4S$, vielleicht von der Konstitution $\left(C_6H_4<^{C=NH-}_{COONH_4}\right)_2S$ erhalten. Derselbe schmilzt bei 145° unter Zers. (Verh. d. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam; Verlag JOH. MÜLLER; Sep. v. Vff.) MUHLERT.

E. Erlenmeyer jun., *Über eine neue Phenylamidomilchsäure aus Glykokoll und Benzaldehyd.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd und Glykokoll entsteht nach CURTIUS und LEDERER Benzylamin, auch Acetanhydrid bewirkt nach PLÖCHL Rk. Kondensiert man in verd. alkoh. Lsg. mit NaOH, so entsteht ein in A. unl., in W. lösl. Na-Salz und eine in W. unl., in A. aber lösl. Verb. Über letztere wird später erst berichtet, das Na-Salz entsteht aus 2 Mol. Benzaldehyd u. 1 Mol. Glykokoll. Säuren zersetzen es unter Abscheidung von Benzaldehyd und Phenylamidomilchsäure, $C_6H_5.CHOH.CHNH_2.COOH$. Diese geht durch Acetanhydrid und Na-Acetat in ein Laktimid über, welches dem aus Benzaldehyd und Hippursäure erhaltenen (**89**. I. 579) entspricht. Da die neue Phenylamidomilchsäure mit der früher vom Vf. (**92**. II. 651) beschriebenen isomer ist, muſs diese die β-Amidosäure, $C_6H_5.CHNH_2.CHOH.COOH$, sein. (B. **25**. 3445—47. 28/11. [23/11.] 92. Bonn.) WAGNER.

W. Markownikoff, *Über die Heptanaphtensäure (Hexahydrobenzoësäure).* Vf. beschreibt ausführlich Darst. und Eigenschaften der Säure und findet einige Widersprüche mit den Angaben von ASCHAN (**92**. II. 649), so im K. und D. des Methyläthers (M. 181—183°, A. 179—180°, M. 1,0431, A. 1,0138) und den Wassergehalt des Calciumsalzes (M. 5, A. 4 Mol.). Statt Hexahydrobenzoësäure zieht Vf. die Bezeichnung Heptanaphtensäure vor, um die Beziehung zu den Naphtenen anzudeuten. (B. **25**. 3355—66. 28/11. [17/11.] 92. Moskau.) WAGNER.

F. Stockhausen und **L. Gattermann**, *Aluminiumchlorid und Nitrokörper.* Reines $AlCl_3$ vereinigt sich mit 1 Mol. Nitrobenzol und anderen Nitrokörpern zu Doppelverbb., die durch W. zersetzt werden, ihre Bildung erfolgt in heftiger, durch Zusatz von Lg. zu mäfsigender Rk., das Produkt ist in Lg. unl. Die FRIEDEL-CRAFT's Rk. gelingt aber nicht mit einfachen Nitrokörpern, wohl aber mit Nitrophenoläthern. Reines $AlCl_3$ stellt man aus käuflichen Al-Spänen dar, die mit A. gekocht, mit Ä. gewaschen und bei 110° getrocknet werden. Dann leitet man in schwerschmelzbarer, auf dem Verbrennungsofen erhitzter Röhre trockne HCl durch und erwärmt, wenn die Luft verdrängt ist. Jedoch so, dafs das Al nicht zu Kugeln schmilzt. Das $AlCl_3$ destilliert in eine Vorlage.

Aus o-Nitroanisol und Acetylchlorid in CS_2-Lsg. wurde durch $AlCl_3$ das *Nitromethoxyacetophenon*, $(NO_2)^2.C_6H_3(OCH_3)^1.(CO.CH_3)^4$, Nadeln aus A., F. 99,5°. Daneben entstand o-Nitrophenol und *Nitrooxyacetophenon*, $NO_2.C_6H_3(OH).CO.CH_3$. Analog entsteht ein Keton, F. 66—67°, aus o-Nitrophenetol. (B. **25**. 3521—25. 12/12. [1/12.] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Robert Otto und **Julius Tröger**, *Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittels des symmetrischen Dichloracetons.* Die Verb. (**88**. 178) entsteht auch nach:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!CO + 2C_6H_5SO_2Na + 2H_2O = \begin{matrix}CH_2.SO_2C_6H_5\\CH_2.SO_2C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CO + 2NaCl + 2HCl + O_2.$$

Daneben entsteht $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CO$. Das s-Diphenylsulfonaceton entsteht auch durch Oxydation mit $KMnO_4$ aus s-Dithiophenylaceton, das leicht aus s-Dichloraceton und Thiophenolnatrium entsteht. (B. **25**. 3422—25. 28/11. [10/11.] 92. Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

W. P. Wynne, *Notiz über die Konstitution von Neville u. Winther's o-Toluidinsulfonsäure u. über die bei der Sulfonierung von o-Chlor- u. Bromtoluol entstehenden Säuren.* Die nach SANDMEYER's Methode aus NEVILLE u. WINTHER's o-Toluidin-m-sulfosäure erhaltenen Chlor- u. Bromsäuren sind mit denen indentisch, welche beim Sulfonieren von o-Chlor- u. o-Bromtoluol entstehen. Die aus NEVILLE u. WINTHER's Säure durch Bromierung gebildete m-Brom-o-toluidinsulfosäure wurde nach der SANDMEYER'schen Methode in die entsprechende Dibromtoluolsulfosäure verwandelt, und durch Hydrolyse mit Phosphorsäure in einem Strom von überhitztem Dampf wurde die Sulfongruppe entfernt. Das entstandene Dibromtoluol ist das 1 : 2 : 3-Derivat; es schm. bei 30—31°, sein Nitroderivat bei 59°. Daher hat die Bromtoluidinsulfosäure die Konstitution $CH_3 : NH_2 : Br : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 5$, u. die von NEVILLE u. WINTHER ihrer Säure gegebene Formel ist richtig. (JCh. **61**. 1036—42 u. ChN. **66**. 292. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

A. Bernthsen, *Nachtrag zur Mitteilung über m-Amidodialkyl-o-toluidine und deren Überführbarkeit in Methylenblaufarbstoff* (vergl. **92**. II. 169). Da nach WEINBERG (**92**. I. 985) die Darstellung einer Thiosulfosäure aus Amidodiäthyl-o-toluidin durch Oxydationsmittel bei Ggw. von Hyposulfit nicht gelang, hat Vf. festgestellt, dafs WEINBERG's Ausgangsbase ein Gemenge war. Scheidet man daraus die reine Base ab, so erhält man auch die Thiosulfosäure. (B. **25**. 3366—68. 28/11. [18/11.] 92. Ludwigshafen a. Rh. Bad. Anilin- u. Sodafabrik.) WAGNER.

C. A. Bischoff und **A. Hausdörfer**, *Über Acidoxylderivate des Äthylendiphenyl- und -ditolyldiamins.* Nach den beim Kohlenstoff gemachten Erfahrungen schien das Studium jener Stickstoffverb. geboten, in welchen zwei sogen. asymmetrische Stickstoffatome durch symmetrische Radikale mit einander verbunden sind, und ferner waren die Kombinationen von asymmetrischen Kohlenstoffatomen mit asymmetrischen

Stickstoffatomen zu vervollständigen. Um Körper mit höherem F. zu erhalten, führten Vff. für die Imidwasserstoffe des Äthylendiphenyldiamins, $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, u. dessen Homologe Säurereste ein u. beobachteten hierbei, wie erwartet, keine Stereoisomerie. Das gleiche Verhalten zeigte die durch Einw. von Säurebromiden auf obige sekundäre Basen bei niedriger Temperatur erhaltene Kombination zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome:

$$X.N{-}CH_2.CH_2{-}NX$$

$$\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!>\!C.CO \qquad\qquad CO.C\!<\!\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix},$$

$$\dot{Z} \qquad\qquad \dot{Z}$$

welche bei niedriger Temperatur keine Stereoisomerie hervorrief. — Verbindungen: 1. *Äthylendimonochloracetyldiphenyldiamin*, $ClCH_2CO.N(C_6H_5).CH_2.CH_2.N(C_6H_5).CO.CH_2Cl$ (F. 153—154°, farblose Säulen, l. in k. Eg., Anilin, h. A. etc.; wl. in k. A., h. CS_2, Lg.) aus Äthylendiphenyldiamin mittels Chloracetylchlorid in äth. Lsg. unter Kühlung. — 2. Äthylendimonobromacetyldiphenyldiamin, $C_{18}H_{18}N_2O_2Br_2$ (F. 136°, Prismen aus Bzl.; ll. in h. A., Ä., Bzl., Chlf.; wl. in k. A., Ä.), mittels Bromacetylbromid. — 3. Äthylendimonobrompropionyldiphenyldiamin, $C_{20}H_{22}N_2Br_2O_2$ (F. 184°, schmale Tafeln, ll. in Bzl., Chlf., h. A.), mittels Äthylendiphenyldiamin und Brompropionylbromid (gleiche Molek.) in Bzl. — 4. Äthylendi-α-monobromnormalbutyryldiphenyldiamin, $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$ (F. 98°, durchscheinende Tafeln aus A.; wl. in W., Lg.). — Äthylendi-α-monobromisobutyryldiphenyldiamin, $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$ (F. 143°, weifse Krystalle aus A.; ll. in Ä., h. A., Bzl. etc.), mittels α-Bromisobuttersäurebromid in Benzollösung. — 6. Äthylendiacetyldi-o-tolyldiamin, $C_7H_7N(COCH_3).CH_2.CH_2.N(COCH_3)C_7H_7$ (F. 152—153°, krystallin., weifses Pulver aus verd. A.), aus Äthylen-o-ditolyldiamin (1 Mol.) u. Essigsäureanhydrid (3 Mol.). — 7. Äthylendimonobromacetyldi-o-tolyldiamin, $C_{20}H_{22}N_2Br_2O_2$ (F. 205°, farblose Nadeln aus Bzl., wl. in Lg., Ä., ll. in Bzl., Chlf., A., h. Eg.), aus Äthylenditolyldiamin mittels Bromacetylbromid (K. 148—150°) in Ä. — 8. Äthylendimonobrompropionyldi-o-tolyldiamin, $C_{22}H_{26}N_2Br_2O_2$ (F. 181°, schiefwinklige Prismen aus h. Ä., ll. in absol. A., h. Ä., Bzl. etc.; kaum l. in W., k. Ä.), aus 1 Mol. Base u. 2 Mol. Säurebromid. — 9. Äthylendi-α-monobromnormalbutyryldi-o-tolyldiamin, $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2 + C_6H_6$ (F. 190°, farblose, krystallin. Masse aus Bzl.; wl. in Ä., Lg.; ll. in Bzl., Chlf., Eg.), aus 1 Mol. Base u. 2 Mol. Brombuttersäurebromid in Bzl. — 10. Äthylendi-α-monobromisobutyryldi-o-tolyldiamin, $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2$ (F. 172—173°, farblose Tafeln aus Bzl.; l. in Chlf., h. A., Bzl.). — 11. Äthylenmonobromisobutyryldi-o-tolyldiamin, $C_{20}H_{25}N_2BrN$ (F. 135—137°; aus Lg.), neben dem Körper (10) entstanden. — 12. Äthylendiacetyl-di-p-tolyldiamin, $C_{20}H_{24}C_2O_2$ (F. 137—139°, farblose Prismen, l. in Eg., Bzl., Chlf., h. A., h. Ä.), aus Essigsäureanhydrid u. Äthylen-p-ditolyldiamin. — 13. Äthylendi-monobromacetyldi-p-tolyldiamin, $C_{20}H_{22}NBr_2O_2$ (F. 196°, farblose, parallelpipedische Krystalle aus Ä.), aus Äthylendi-p-tolyldiamin (1 Mol.) u. Bromacetylbromid (2 Mol.) in absolutem Ä. — 14. Äthylendi-α-monobrompropionyl-p-tolyldiamin, $C_{20}H_{22}N_2Br_2O_2$ (F. 182°, farblose, parallelpipedische Krystalle, ll. in A., Bzl. etc.). — 15. Äthylendi-α-monobromnormalbutyryldi-p-tolyldiamin, $C_{24}H_{30}N_2Br_2O_2$ (F. 125°, Krystalle wie die vorige Verb., ll. in A., Benzol etc.). — 16. Äthylendi-α-monobromisobutyryldi-p-tolyldiamin, $C_{24}H_{30}N_2Br_2O$ (F. 175°, farblose, sechsseitige Prismen aus Bzl.), aus 1 Mol. Base u. 1 Mol. Säure in Bzl. (B. **25**. 3253—62. 28/11. [3/11.] 92. Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

C. A. Bischoff und **A. Hausdörfer**, *Über neue Derivate des α- und β-Naphtylamins, welche asymmetrische Stickstoff- und Kohlenstoffatome enthalten.* Untenstehende Rkk. u. auch die Unterss. von TRAPESONZJANZ (s. folg. Abh.) lassen ersehen, dafs bei diesen Verbb. des dreiwertigen Stickstoffs geometrische Isomerie nicht auftritt, und führen immer mehr zu der Überzeugung, dafs, wie schon von J. WISLI-

CENUS (1877) und J. H. VAN'T HOFF (1881) ausgesprochen, bei Abwesenheit doppelter Bindung geometrische Isomerie nur bei Derivaten des fünfwertigen Stickstoffs zu suchen ist. — Verbb.: 1. *Äthylendiacetyldi-α-naphtyldiamin*, $C_{10}H_7N(COCH_3)CH_2.CH_2.N(COCH_3)C_{10}H_7$, (F. 239—241°, farbl., schiefwinklige Tafeln aus h. absol. A.; l. in Chloroform, h. Eg.). — 2. Äthylen-di-mono-bromacetyl-di-α-naphtyldiamin, $C_{26}H_{22}N_2Br_2O_2$, (F. 215° unter Zers., farbl. vierseitige Säulen aus Bzl.; ll. in h. A., h. Chlf.; unl. in W. etc.), aus Äthylen-di-α-naphtyldiamin (F. 127°) und Bromacetylbromid (2 Mol.) in Bzl. — 3. *Äthylen-di-α-monobrompropionyl-di-α-naphtylamin*, $C_{26}H_{26}N_2Br_2O_2$, (F. 216°, vierseitige Prismen aus h. A.; ll. in CS_2, Chlf., Eg.; unl. in W., Ä.), aus Äthylen-di-α-naphtyldiamin und Brompropionsäurebromid in Bzl. — 4. *Äthylen-di-α-monobromnormalbutyryldi-α-naphtyldiamin*, $C_{30}H_{30}N_2Br_2O_2$, (F. 233 bis 234°, viereckige Prismen aus Bzl.; unl. in W., Ä.; ll. in A., Chloroform etc. — 5. Äthylen-di-α-monobromisobutyryldi-α-naphtyldiamin, $C_{30}H_{30}N_2Br_2O_2$, (F. 197°, Prismen aus A.), mittels Bromisobuttersäurebromid. Von Derivaten des β-Naphtylamins wurden dargestellt: — 6. *Di-β-naphtylharnstoff*, $C_{10}H_7NH.CO.NHC_{10}H_7$, (F. 295°. farbl. Nädelchen aus sd. Nitrobenzol), aus β-Naphtylamin (äth. Lsg.) und Phosgen (Toluol-Lsg.). — 7. *Oxalsäure-di-β-naphtalid*, $C_{10}H_7NHCO—CONHC_{10}H_7$, (F. 276°, farbl. Tafeln aus Eg., resp. Nitrobenzol), erhalten durch Erhitzen (265°) von Oxalsäure mit β-Naphtylamin. — 8. *Bernsteinsäure-β-dinaphtalid*, $C_{24}H_{20}N_2O_2$ (F. 266°, farbl. mikrokrystall. Masse, l. in konz. Schwefelsäure), aus Bernsteinsäure und β-Naphtylamin bei 180—200°. — 9. *Äthylen-di-acetyl-di-β-naphtyldiamin*, $C_{10}H_7N(COCH_3)CH_2.CH_2.N(COCH_3)C_{10}H_7$, (F. 175—176°, farbl. Täfelchen aus A.; unl. in W., Lg.; l. in h. A. Bzl.), aus Äthylen-β-dinaphtyldiamin und Essigsäureanhydrid bei 150—175°. — 10. Äthylen-di-monobromacetyl-β-dinaphtyldiamin, $C_{26}H_{22}N_2O_2Br_2$ (F. 144°, farbl. Nädelchen aus Bzl.; ll. in Chlf.), aus Äthylen-β-dinaphtyldiamin (F. 149—150°) und Bromacetylbromid in Bzl. — 11. *Äthylen-di-α-monobrompropionyl-β-dinaphtyldiamin*, $C_{28}H_{26}Br_2N_2O_2$ (F. 196—197°, farbl. Säulen mit Krystallbenzol, das bei 90° entweicht). — 12. Äthylen-di-α-monobromnormalbutyryl-β-dinaphtyldiamin (F. 180°, weiſse Nädelchen). — 13. *Äthylendibenzoyl-β-dinaphtyldiamin*, $C_{36}H_{28}N_2O_2$ (F. 202—203°, glänzend, weiſse Nädelchen aus Bzl.; l. in h. Chlf., h. Eg. etc), aus Äthylen-di-β-naphtyldiamin u. Benzoylchlorid in Bzl. (Kochen). (B. **25**. 3263—70. 28/11. [3/11.] 92. Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

Ch. Trapesonzjanz, *Über Derivate des Propylen- und Pseudobutylendiamins.* Die vom Vf. dargestellten Verbb. mit einer offenen Kette mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen und einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sowohl wie auch die Derivate des Pseudobutylens $X.NH.CH(CH_3).CH(CH_3)NHX$ zeigten keine Isomeriefälle. Ferner ergab sich hinsichtlich des Einflusses der Methylgruppe des Propylens bei der Bildung von fünf-, resp. sechsgliedrigen Ringen, daſs bei der Umsetzung des Propylenbromids mit Anilin nur die sekundäre Base entsteht, während aus Äthylenbromid und Anilin die tertiäre Base erhalten wird. Verbindungen: — 1. *Propylendiphenyldiamin*, $C_6H_5NH.CH(CH_3)CH_2NH.C_6H_5$ (K. 265°, bei 60 mm, farbl., dickflüssiges Öl, ll. in h. Salzsäure), aus Anilin (4 Mol.) und Propylenbromid (1 Mol.) bei 130—160°. — 2. *Propylendiacetyldiphenyldiamin*, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, (F. 146—147°, weiſse Krystalle aus verd. A.; l. in h. A. Chlf., Bzl.), aus der Base in Bzl.-Lsg. und Acetylchlorid. — 3. *Propylendibenzoyldiphenyldiamin*, $C_{29}H_{26}N_2O_2$ (F. 136—137°, weiſse Tafeln aus verd. A.), mittels Benzoylchlorid (äth. Lsg.). — 4. *Propylendiphenylharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_2O$ (F. 121—122°, aus 96%ig. A.), mittels Propylendiphenyldiamin und Phosgen in Bzl. — 5. *Monomethyldiphenylpiperazin*, $C_{17}H_{20}N_2$ (F. 100°, schneeweiſse Prismen aus absol. Ä.), durch Einw. von Äthylenbromid auf Propylendiphenyldiamin bei Ggw. von wasserfreier Soda (Ringschlieſsung). — 6. *Diphenyldimethylpiperazin*, $C_{18}H_{22}N_2$ (K. 250—270° bei 50 mm; farbl., dickflüssiges Öl, noch nicht rein), aus Propylendiphenyldiamin und Propylenbromid bei 140—150° (Rohr). — 7. *Propylendi-*

o-tolyldiamin, $C_{17}H_{22}N_2$ (K. 280° bei 120 mm), aus o-Toluidin (4 Mol.) u. Propylenbromid (1 Mol.) bei 150—160°. — 8. *Propylendiacetyldi-o-tolyldiamin*, $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (F. 101—102°, weifse Tafeln aus verd. A.). — 9. *Propylendi-o-tolylharnstoff*, $C_{18}H_{20}N_2O$ (F. 93°, Prismen aus verd. A.), mittels Phosgen in Bzl. — 10. *Propylendi-p-tolyldiamin*, $C_{17}H_{22}N_2$ (K. 276—278° bei 48 mm, schwach gelbliches Öl), aus p-Toluidin (4 Mol.) und Propylenbromid (1 Molekül) bei 150°. — 11. *Propylendiacetyldi-p-tolyldiamin*, $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (F. 113,5—114°, schneeweifse Prismen aus A., resp. Ä.), aus der Base und Acetylchlorid in Benzol — 12. *Propylendibenzoyldi-p-tolyldiamin*, $C_{31}H_{30}N_2O_2$ (F. 151—152°, weifse Krystallmasse aus absol. A.), mittels Benzoylchlorid in Ä. — 13. *Propylendi-p-tolylharnstoff*, $C_{18}H_{20}N_2O$ (F. 129,9°, farbl. Prismen aus verd. A.), mittels Phosgenlsg. in Bzl. — 14. *Di-p-tolylmonomethylpiperazin*, $C_{19}H_{24}N_2$, F. 105°, schneeweifse Nadeln aus A.), durch Einw. (150°) von Äthylenbromid auf Propylendi-p-tolyldiamin bei Ggw. von entwässerter Soda. — 15. *Propylen-di-α-naphtyldiamin*, $C_{23}H_{22}N_2$ (dickflüssige, braune M.), und dessen HCl-Salz, $C_{23}H_{22}N_2Cl$ (F. 218—220°, weifse, körnige Krystalle aus der alkoh. Lsg. mittels W.), durch Erwärmen (165°) von α-Naphtylamin (2 Mol.), Propylenbromid (1 Mol.) und Na_2CO_3 (1 Mol.). — 16. *Propylen-di-β-naphtyldiamin*, resp. dessen salzsaures Salz, $C_{23}H_{22}N_2Cl$ (F. 190—191° unter Zers., körnige Krystalle aus A.), mittels β-Naphtylamin. — 17. *Propylen-di-β-naphtylharnstoff*, $C_{24}H_{20}N_2O$ (F. 157°, weifse Nadeln aus Bzl. resp., absol. A.), aus Propylendi-β-naphtyldiamin mittels Phosgen in Bzl. — 18. *s-Dimethyläthylendiphenyldiamin*, $C_6H_5NH.CH(CH_3).CH(CH_3).NHC_6H_5$, (K. 225—228° bei 41 mm, schwach gelbl. Öl) und dessen salzs. Salz, $C_{16}H_{22}N_2Cl_2$ (F. 205°, Z. 230° unter Gasentwicklung, Nadeln aus absol. A.), aus Pseudobutylenbromid (1 Mol.) und Anilin (4 Mol.) bei 160°. — Derivate des s-Dimethyläthylendiphenyldiamins: a. *Diacetylderivate*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (F. 195—196°, prismatische Tafeln aus absol. A.), mittels Acetylchlorid in Benzol. — b. *Dibenzoylderivat*, $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (F. 243—244°, körnige Krystalle aus Chlf. mittels absol. Ä.), mittels Benzoylchlorid in Ä. — c. *Harnstoffderivate*, $C_{17}H_{18}N_2O$ (F. 139—141°, weifse Prismen aus A.-Ä.), mittels Phosgen in Bzl. (B. **25**. 3271 bis 3282. 28/11. [3/11.] 92. Riga. Chem. Lab. des Polytech.) WACHTER.

F. Eckstein, *Über das Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril und dessen Verseifungsprodukte.* MILLER und ROHDE wiesen kürzlich (**92**. II. 408) nach, dafs Phenylhydrazidopropionitril symmetrisch ist, was REISSERT (**92**. II. 743) zugegeben hat. Auch das von REISSERT als unsymmetrisch aufgefafste Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril ist symmetrisch, denn bei der Reduktion des Amids fand Vf., nicht wie REISSERT, Anilin — dies trat nur bei einem längeren Vers. spurenweise auf — sondern NH_3 und die Säure. Das Amid wurde also verseift. Allerdings mufs der Unterschied in den Angaben des Vf. und REISSERT's über die Natur der dem Reduktionsprozefs unterworfenen Verb. hervorgehoben werden. ECKSTEIN betrachtet sie als Amid, REISSERT als Imid, und jeder stützt sich auf gut stimmende Analysen, der F. ist stets 117°. Im Widerspruch mit REISSERT fand Vf. noch, dafs das Nitril durch konz. wssr. HCl glatt zum Amid verseift wird, und dafs die Säure nicht freiwillig in Anhydrid und W. übergeht. (B. **25**. 3319—26. 28/11. [10/11.] 92. München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

W. Palmer Wynne, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acet-o- u. p-toluidid.* (JCh. **61**. 1042—83. — C. 92. II. 361.) ARENDT.

H. v. Pechmann, *Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäure.* Läfst man Diazobenzolchlorid auf Malonsäureäther einwirken, so entsteht unter bestimmten Bedingungen bekanntlich das Mesoxalsäurephenylhydrazon, unter abweichenden aber (**92**. I. 14) ein roter Körper. Neu wurde nun gefunden, dafs in essigsaurer Lsg. aus Malonsäure und Diazobenzolchlorid ein roter Körper $C_{15}H_{12}N_4$ entsteht, ebenso in methyl- u. äthylalkoholischer Lsg. gleichfalls eine rote Verb. $C_{15}H_{14}N_4O_2$ u. $C_{16}H_{16}N_4O_2$,

die zur Säure $C_{14}H_{12}N_4O_2$ verseift und aus ihr wieder gewonnen werden können. Läßt man endlich auf den sauren Äthylester des Mesoxalsäurephenylhydrazons, $C_6H_5.N.N:C<\begin{matrix}COOH\\COOC_2H_5\end{matrix}$, oder vielmehr auf dessen Na-Salz Diazobenzolchlorid wirken, so wird das Carboxyl abgespalten, und es entsteht die Verb. $C_6H_5.N.N:C<\begin{matrix}N:N.C_6H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$, identisch mit der aus Natriummalonester u. Diazobenzolchlorid in alkoh. Lsg. entstehenden. Man kann die gleichzeitig Azokörper und Hydrazone vorstellenden Verbb. Azohydrazone nennen, für das Radikal $\begin{matrix}C_6H_5.NH.N\\C_6H_5.N:N\end{matrix}>C-$ wird der Name *Formazyl* vorgeschlagen. Durch Verseifung und CO_2-Abspaltung geht der obige Ester in Formazylwasserstoff über, der ebenso wie der Ester acetyliert und dann zurückgewonnen werden kann. Formazylwasserstoff entsteht auch aus Malonsäure und Diazochlorid (s. o.) und nach ganz anderem Verf. aus Ameisensäureester und Phenylhydrazin. Intermediär entsteht wohl hier ein Hydrazokörper. Formazylcarbonsäure und ihre Ester reagieren weiter mit Diazobenzolchlorid, es entsteht Formazylazobenzol, $\begin{matrix}C_6H_5.NH.N\\C_6H_5.N.N\end{matrix}>C.N:N.C_6H_5$, die gleiche Verb. erhielt man durch Diazobenzolchlorid aus Formazylwasserstoff, Mesoxalsäurehydrazon und Glyoxylsäurehydrazin, $C_6H_5.NH:NC<\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$. Ganz allgemein scheint Diazobenzol in Hydrazonen $C_6H_5NH.N:C<\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$ den Wasserstoff oder das Carboxyl unter Einw. der Azogruppe zu verdrängen, die Rk. kann wohl zuweilen zur Unterscheidung zwischen Aldehyd und Keton dienen. Das Formazylazobenzol ist übrigens identisch mit der roten Verb., die BAMBERGER aus Brenztraubenaldehydhydrazon, $C_6H_5NH.N.C<\begin{matrix}H\\COCH_3\end{matrix}$, und Diazobenzol (**92**. I. 25) und PECHMANN mit JENISCH (**92**. I. 14) aus Diazobenzol u. Mesoxalaldehyddihydrazon erhalten hat. Hiernach kann auch ein Säureradikal durch die Azogruppe ersetzt werden.

Azohydrazone sind meist dunkelrot, krystallisieren leicht, sind l. in Bzl., Chlf., Aceton, sonst weniger. Wenn sie kein Carboxyl enthalten, reagieren sie schwach sauer, die alkoh. Lsgg. werden durch KOH rot, durch W. dann gefällt. Konz. H_2SO_4 löst blau bis violett, W. färbt dann rot, später entfärbt es. Acetanhydrid acetyliert meist erst bei Ggw. von $ZnCl_2$, gelinde Reduktionsmittel erzeugen farblose Hydrazoverbb., mit Acetanhydrid und Zn-Staub entstehen unter gleichzeitiger Acetylierung häufig gut krystallisierende Reduktionsprodd.

Acetylverb. des Glyoxylsäureesterhydrazons, $C_6H_5.N(COCH_3).N.C<\begin{matrix}H\\COOC_2H_5\end{matrix}$, F. 95°; *Formazylcarbonsäureäthylester* (s. BAMBERGER u. WEELWRIGHT S. 94), *Formazylsäuremethylester*, $C_{15}H_{14}N_4O_2$, rote Nadeln, F. 134—135°, *Formazylcarbonsäure*, $C_{14}H_{12}N_4O_2$, mennigrote Nädelchen, F. 162—163° u. Zers., *Formazylwasserstoff*, $C_{13}H_{12}N_4$, rote Nädelchen aus Holzgeist, F. 116—119°, *Acetylformazylwasserstoff*, $C_{15}H_{14}N_4O$, orangegelbe Nadeln, F. 188—189°, *Formazylazobenzol*, $C_{19}H_{16}N_6$, dunkelrote Blättchen, F. 162—163°. (B. **25**. 3175—90. 14/11. [27/10.] 92. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

H. v. Pechmann, *Über die sogen. gemischten Azoverbindungen*. Die aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol (**92**. I. 14) erhaltene Verb. war bisher als Dihydrazon des Mesoxalaldehyds aufzufassen:

$$C_6H_5.NH.N:CH.CO.CH:N.NH.C_6H_5,$$

oder als Disbenzolazoaceton:

$$C_6H_5N:N.CH_2.CO.CH_2.N:N.C_6H_5.$$

Diese Formel galt als wahrscheinlicher, weil eine Acetylierung nicht gelang; sie erfolgt aber, wenn dem Acetanhydrid Acetylchlorid oder besser Chlorzink zugesetzt wird. Das Acetat giebt bei reduzierender Spaltung Acetanilid, enthält also die Acetylgruppe am Stickstoff, und die obige Verb. ist deshalb nicht Disbenzolazoaceton, sondern Mesoxalaldehydbishydrazon. — Ebenso durch die Bildung von Säurederivaten u. reduzierende Spaltung zu Säureaniliden — läfst sich zeigen, dafs CLAISEN's Azokörper (**88**. I. 923), z. B. das Benzolazoacetylaceton Hydrazone ist, wenigstens zuweilen als solche reagieren.

Der normale Verlauf der Rk. zwischen Diazobenzol und Verb. der Fettreihe führt deshalb wohl stets zu Hydrazonen unter Umlagerung aus zuerst entstehenden Azokörpern. Nicht lagern sich um die Azoverbb. sekundärer Nitroäthane, z. B.:

$$C_6H_5.N{:}N.C(NO_2)(CH_3)_2.$$

Man kann übrigens auch annehmen, dafs das Diazobenzol in alkal. oder essigsaurer Lsg. als Nitrosamin, $C_6H_5.NH.NO$, reagiert, z. B.:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + NO.NH.C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ \qquad\quad \dot{N}(OH).NH.C_6H_5, \end{array}$$

dafs also gewissermafsen Aldolkondensation eintritt. Ist am Methylen noch ein Wasserstoffatom oder ein Säureradikal vorhanden, so tritt W. oder Säure aus, und ein Hydrazon entsteht, anderenfalls tritt W. zwischen den beiden N-Atomen aus, und es wird eine Azoverb. gebildet. Die Bildung einer Verb. $\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ \qquad\quad \dot{N}OH.NH.C_6H_5 \end{array}$ kann übrigens auch durch Addition gedacht werden, z. B.:

$$\begin{array}{ll} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 & NOH \\ \quad\;\; | & \;\;\| \\ \quad\; Na\;, & N.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\;\, / \\ CH_3.CO.CH{-}NOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad Na.N.C_6H_5 \end{array}$$

Der Prozefs verläuft bekanntlich am glattesten bei Ggw. von Alkali. (B. **25**. 3190—3200. 14/11. [27/10.] 92. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Eug. Bamberger u. E. Wheelwright, *Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther.* Nachdem BAMBERGER im vorigen Jahre beobachtet, dafs Aldehyde u. Ketone, auch ohne eine „saure" Methylen- oder Methingruppe zu enthalten, mit alkalischem Diazobenzol unter Bild. von Farbkörpern reagieren, hat er diese Rk. näher unters. u. ist hierbei gleichfalls auf die Formazylverbb. gestofsen (s. PECHMANN S. 93). Die Vff. erhielten durch Diazobenzolchlorid aus Acetessigester den *Formazylcarbonsäureester*, $\left(C{<}{\begin{array}{l} N:N.C_6H_5 \\ N.NH.C_6H_5 \end{array}}\right).COOC_2H_5$, granatrote Prismen, rasch krystallisiert, tombakbraune Blättchen, F. 114—115°; hieraus Formazylcarbonsäure, von der verschiedene Salze beschrieben sind, und *Formazylwasserstoff*, dessen Acetylverb. und das *Phenylazoformazyl*. Läfst man h. konz. Mineralsäuren auf Formazylcarbonsäureäther einwirken, so entsteht aufser Anilin noch Phenazin (Azophenylen), $C_6H_4{<}{\begin{array}{c} N \\ N \end{array}}{>}C_6H_4$, und α-Phentriazin. Ähnlich wie letzteres gehen auch andere Hydrazone unter Ringschliefsung in Substanzen über, die teils Chinolin-, teils Azonatur haben. Das Phenylazoformazyl entsteht durch alkal. Diazobenzol auch aus Aceton, Acetaldehyd, Brenztraubensäure, Mesoxaldehyddihydrazon etc. Im allgemeinen verläuft die Rk. nach:

$$R_1.CO.CH_2.R + C_6H_5.N_2.OH = \begin{array}{l} R_1.CO.C.R \\ \qquad\;\; \dot{N}.NH.C_6H_5 \end{array} + H_2O\,,$$

z. B. beim Acetessigester.

Ist aber mit dem Carbonyl eine Methylgruppe verbunden, so werden in dieser alle 3 Wasserstoffatome durch eine $:N.NH.C_6H_5$ u. eine $.NH:N.C_6H_5$-Gruppe ersetzt:

$$R.CO.CH_2 + 2C_6H_5.N:NOH = R.CO.C<\begin{matrix}N.NH.C_6H_5\\N:N.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O,$$

z. B. bei Brenztraubensäure.

Häufig werden dann die Hydrazone, und zwar manchmal schon bei der Darst., durch überschüssiges Diazobenzol gespalten, so zwar, daſs die eine mit dem Carbonyl verbundene Gruppe durch die Diazogruppe ersetzt wird:

$$\begin{matrix}R.CO.CR_1\\\dot{N}.NH.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.NH.NH_2 = \begin{matrix}HC.N:N.C_6H_5\\\dot{N}.NH.C_6H_5\end{matrix} + R.COOH.$$

Der Vorgang entspricht der Ketonspaltung des Acetessigesters.

Wahrscheinlich sind auch die CLAISEN'schen Azokörper, z. B. Benzolazooacetessigaldehyd keine Azokörper, sondern Hydrazone. (B. **25**. 3201—13. 14/11. [27/10.] 92. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Wilhelm Wislicenus, *Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone (Synthese von Formazylverbindungen).* I. Diazobenzol wirkt auf Benzylidenhydrazon unter Bildung von *Formazylphenyl*, dessen F. aber bei 167—168° — langsames Erhitzen — gefunden wurde. II. Aus Glyoxylsäurehydrazon erhält man *Formazylazobenzol*. (B. **25**. 3456—58. 28/11. [24/11.] 92.) WAGNER.

H. v. Pechmann, *Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen.* Die (auf Seite 94) angedeutete Auffassung der aromatischen Diazoverbb. als tautomerer Nitrosamine wird bestätigt durch die Überführung des p-Diazotoluols in alkal. Lsg. durch Benzoylchlorid in Nitrosobenztoluid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH.NO\end{matrix} + C_6H_5COCl = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\N(CO.C_6H_5).NO\end{matrix}$$

Die Rk. kann aber auch durch:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\N:NOH\end{matrix} + C_6H_5.COCl = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\N—NOHCl\\CO.C_6H_5\end{matrix} =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\N(COC_6H_5).NO\end{matrix} + HCl$$

ausgedrückt werden. (B. **25**. 3505. 12/12. [1/12.] 92. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

W. R. Cathcart jun. und **Victor Meyer**, *Über die Indoxazengruppe.* As-substituierte Benzophenone liefern bekanntlich raumisomere Oxime, symmetrische aber nur ein Oxim (siehe CATHCART, S. 96). Bei der Unters. des p-Dibrombenzophenons aus p-Brombenzoylchlorid und Brombenzol wurde einmal statt des sonst glatt entstehenden Dibromketons ein bromärmerer Körper erhalten. Deshalb wurde o-Brombenzophenon dargestellt, bei dessen Oximierung *Phenylindoxazen*, K. 331—336°, entsteht (**92**. I. 891). In der Kälte entsteht das Oxim, F. 132—133°, Prismen mit Krystallalkohol, F. 76—132°, ein isomeres wurde nicht gefunden. Beim Kochen mit wss. Alkali entsteht das Phenylindoxazen, dieselbe Verb. erhält man auch leicht aus o-Nitro- und o-Jodbenzophenonoxim, schwierig aus o-Chlorbenzophenonoxim. Phenylindoxazen ist sehr beständig, Alkali zersetzt es ebensowenig als rauchende HCl bei 200°. Dinitrophenylindoxazen, $C_{15}H_7O_5N_3$, F. 239—241°.

Es gelang nicht, Indoxazen oder verwandte Körper durch Abspaltung von HBr aus o-Brombenzaldoxim oder o-Bromacetophenonoxim zu erhalten, auch nicht aus den Benzophenonhydrazonen, da diese nicht darstellbar waren. Vergl. auch RUSSANOW, S. 96. (B. **25**. 3291—97. 28/11. [7/11.] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

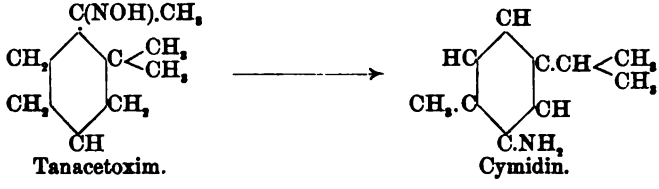
A. Russanow, *Zur Kenntnis der Indoxazengruppe.* o-Bromphenylglyoxylsäureoxim, $C_6H_4<^{C(NOH).COOH}_{Br}$, spaltet zwar leicht HBr ab, statt der Indoxazencarbonsäure erhält man aber ihre Spaltprodukte, nämlich NH_3 und Salicylsäure. Jedenfalls entsteht aus der Carbonsäure zunächst Indoxazon, das nach:

$$C_6H_4<^{CH}_{O}>N + 2H_2O = NH_3 + C_6H_4<^{COOH}_{OH}$$

zerfällt. Vielleicht entsteht analog der Umlagerung von Phenylisoxazol zu Benzoylessigsäurenitril (CLAISEN, **91**. I. 403) zuerst Salicylsäurenitril. Erhalten wurde die *o-Bromphenylglyoxylsäure*, $o\text{-}C_6H_4.Br.CO.COOH$, F. 93—103°, Oxim, $C_6H_4Br.(C:NOH).COOH$, Nädelchen, F. 162—164° u. Zers., aus *o-Brombenzoylformamid*, $C_6H_4Br.CO.CONH_2$, Nadeln oder Blättchen aus sd. W., F. 136—137°, dies aus *o-Brombenzoësäurecyanid*, gelbe Prismen aus Lg., F. 62—64°. (B. **25**. 3297—3302. 28/11. [9/11.] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. R. Cathcart jun., *Über die Oxime einiger symmetrischer Benzophenone.* Aus s-p-Dibrombenzophenon wurde nur ein bei 151° schm. Oxim erhalten, ebenso aus s-p-Dimethyl- u. s-p-Dimethoxylbenzophenon. (B. **25**. 3302—3. 28/11. [7/11.] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. W. Semmler, *Über die Umwandlung des Tanacetoxims in das Cymidin*, $C_6H_3(C_3H_7)^1(NH_2)^3(CH_3)_4$. Tanacetoxim (S. 98) geht durch Erhitzen mit A. u. H_2SO_4 in *Cymidin* über, $C_{10}H_{15}N$, D_{20}. 0,9442, n_D 1,5387, K_{18}. 118—121°, das durch Diazotieren etc. in Carvacrol übergeht. Die Erklärung für den Vorgang ist noch nicht gefunden.



Tanacetoxim. Cymidin.

(B. **25**. 3352—54. 28/11. [1/11.] 92. Holzminden. Fabrik v. HAARMANN u. REIMER.) WAGNER.

A. Friedmann und **L. Gattermann**, *Über die Einwirkung von Senfölen auf aromatische Kohlenwasserstoffe.* Während Phenylcyanat sich bei Ggw. von $AlCl_3$ mit KW-stoffen zu Säureaniliden vereinigt, war die entsprechende Rk. mit Senfölen nicht auszuführen. Auch sie gelingt, wenn reines $AlCl_3$ verwendet wird. Es entstehen Thioanilide aromatischer Säuren, z. B.:

$$C_6H_5NCS + C_6H_6 = C_6H_5.NHCS.C_6H_5,$$

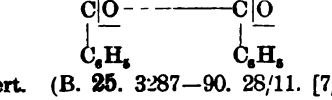
und meist noch Körper, die als Senfölsulfide bezeichnet werden. Sie entsprechen 2 Mol. Senföl u. 1 Atom S u. entstehen auch aus Senföl u. $AlCl_3$ ohne KW-stoff. Diese Verbb. werden noch untersucht. (B. **25**. 3525—27. 12/12. [1/12.] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

K. Tust und **L. Gattermann**, *Über die Einwirkung von Senfölen auf Phenoläther.* Leichter als mit KW-stoffen verläuft die Rk. mit Phenoläthern. Aus Phenylsenföl entsteht mit Anisol das Anissäurethianilid, $C_{14}H_{11}NSO$, Nadeln aus Eg., F. 134—135°; mit Phenetol das Anilid $C_{15}H_{13}NSO$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 143°, das durch K_3FeCy_6 in $C_{15}H_{13}ONS$, F. 120°, übergeht, mit α-Naphtyläthyläther das Anilid $C_{14}H_{19}ONS$, gelbe Nadeln, F. 199—200°. Weiter wurde erhalten $C_{15}H_{15}ONS$ aus Anisol u. o-Tolylsenföl, gelbe Nadeln aus A., F. 95°; $C_{16}H_{17}NOS$ aus Phenetol u. o-Tolylsenföl, gelbe Nadeln, F. 106°; $C_{15}H_{15}ONS$ aus Anisol und p-Tolylsenföl,

gelbe Nadeln, F. 157°; $C_{16}H_{17}ONS$, F. 151°, und $C_{17}H_{19}NOS$ aus Phenetol und m-Xylolsenföl, gelbe Nadeln, F. 139—140°. (B. **25**. 2528—30. 12/12. [1/12.] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Augustus E. Dixon, *Disubstituierte Semithiocarbazide.* Die Unters. der Isomerien, die bei den disubstituierten Semithiocarbaziden auftreten, hat der Vf. fortgesetzt (**90**. I. 677. 904) und berichtet, namentlich mit Rücksicht auf die Arbeit von MARCKWALD (**92**. II. 911), über die bisher erhaltenen Resultate; auch der Vf. hat bei einigen Semithiocarbaziden das Auftreten von zwei Schmelzpunkten beobachtet. *p-Tolylphenylsemithiocarbazid* (aus p-Tolylsenföl und Phenylhydrazin) ist entweder eine farblose krystallinische M., welche bei 149° sintert, oder es bildet Säulen vom F. 173—174°. *Phenyl-p-tolylsemithiocarbazid* (aus Phenylsenföl u. p-Tolylhydrazin) wird als krystallinische M. erhalten, die bei 170° schm. u. sich durch häufiges Umkrystallisieren aus sd. A. in federartige Nadeln umwandeln läßt, die beim Reiben elektrisch werden u. bei 172° schm. Diese und die vorige Verb. sind mit den von MARCKWALD beschriebenen identisch. *o-Tolyl-p-tolylsemithiocarbazid* schm., wenn man es bei mäßiger Temperatur aus o-Tolylsenföl u. p-Tolylhydrazin darstellt, bei 130—131° u. erstarrt sofort wieder. Bei weiterer Erhitzung schm. es erst wieder bei 162—163°. Den bei 162 bis 163° schm. Körper kann man auch direkt erhalten, wenn man die Komponenten in h. alkoh. Lsg. vereinigt. *p-Tolyl-o-tolylsemithiocarbazid* bildet glashelle Säulen vom F. 141—142°; eine niedriger schm. Isomere wurde nicht beobachtet. *Di-o-tolylsemithiocarbazid*, glänzende, farblose Oktaeder, schm. bei 148—149°. *Di-p-tolylsemithiocarbazid* bildet, wenn in mäßig warmer alkoh. Lsg. bereitet, Aggregate flacher Krystalle, die bei 125° schm., dann wieder erstarren und erst bei 153° von neuem schmelzen. Mischt man die sdd. alkoh. Lsgg. der Komponenten, so entsteht sofort die in spitzigen Säulen krystallisierende Substanz vom F. 153°. *α-Naphtylphenylsemithiocarbazid* (aus α-Naphtylsenföl u. Phenylhydrazin) bildet glänzende, farblose, bei 183° schm. Nadeln. *Phenyl-β-naphtylsemithiocarbazid* (aus Phenylsenföl und β-Naphtylhydrazin) bildet perlmutterglänzende, bei 184—184,5° schmelzende Nadeln. *β-Naphtylphenylsemithiocarbazid* (aus β-Naphtylsenföl und Phenylhydrazin) krystallisiert in silberglänzenden Nadeln vom F. 190—191°. *Benzylphenylsemithiocarbazid*, weiße, biegsame Prismen, schm. bei 115—116°; der F. steigt auf 163° beim Erhitzen in alkoh. Lsg. mit einer Spur HCl. *Benzyl-p-tolylsemithiocarbazid* bildet glänzende, flache, bei 120—121° schm. Säulen. (JCh. **61**. 1012—23 u. ChN. **66**. 291—92. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

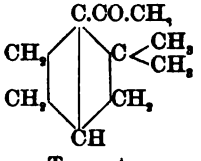
Ernst Täuber, *Zur Kenntnis des Di-o-diamidodiphenyls.* Die Verb. (**92**. II. 745) reagiert mit Benzil wie ein wahres o-Diamin, so daß ein neuer achtgliedriger Ring entsteht. Die Verb. $C_{26}H_{18}N_2$ bildet schwefelgelbe Prismen aus Eg. oder A., F. 238°, und wird durch 3% Na-Amalgam in alkohol. Lsg. zu $C_{26}H_{22}N_2$, F. 154°, reduziert.

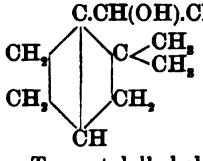


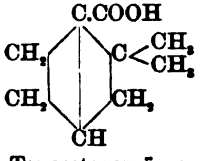
(B. **25**. 3287—90. 28/11. [7/11.] 92. Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

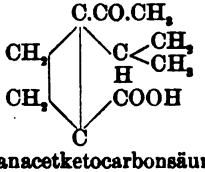
Fr. W. Semmler, *Über Campherarten, welche die Ketongruppe $CO.CH_3$ enthalten.* In Fortsetzung der Verss. von TIEMANN u. SEMMLER (**92**. I. 780) hat Vf. Campherarten gefunden, die zwar Atomringe enthalten, in denen aber auch die Gruppe $CO.CH_3$ angenommen werden muß. Solch ein Campher ist das *Tanaceton*, $C_{10}H_{16}O_2$, aus dem ätherischen Öle des Rainfarns (Tanacetum vulgare) woraus es durch $NaHSO_3$ ausgeschüttelt wird (200 ccm Öl, 200 ccm ges. $NaHSO_3$-Lsg., 75 ccm W., 300 ccm A.), fl., K_{12}. 84,5°; D_{20}. 0,9126, n_D. 1,4495; stark rechtsdrehend; *Tanacetoxim*, $C_{10}H_{16}$: NOH, Prismen, F. 51,5°, K. 135—136°; *Tanacetylalkohol*, $C_{10}H_{18}O$, K_{12}. 12,5°; *Tan-*

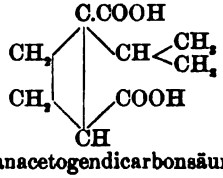
acetylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, K_{14}. 80,5°; *Tanaceten*, $C_{10}H_{16}$, K_{14}. 60—63°; *Tanacetogensäure*, $C_8H_{15}.COOH$, aus Tanaceton und Brom in alkohol. Lsg., Nadeln, K_{15}. 113,5°; *Tanacetketoncarbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, aus Tanaceton durch $KMnO_4$, Nadeln aus PAe., F. 78°, Blättchen aus h. W., F. 74,5°, es liegen wahrscheinlich raumisomere Verbb. vor, da auch verschiedene Oxime daraus entstehen, nämlich *α-Tanacetketoximcarbonsäure*, $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 168,5° und *β-Tanacetketoximcarbonsäure*, $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 103°. *Tanacetogendicarbonsäure*, $C_9H_{14}O_4$, Blättchen, F. 141,5°, Anhydrid, $C_9H_{12}O_3$, Nadeln aus PAe., F. 55°, K_{16}. 171,5°. Beide gehen beim Schm. mit KHO in Pimelinsäure, beim Destillieren mit Natronkalk in *Tanacetophoron*, $C_9H_{12}O$, D_{20}. 0,9378, n_D 1,4817, über. Als Formeln für das Tanaceton und seiner Derivate scheint nach allem wahrscheinlich:


Tanaceton


Tanacetylalkohol


Tanacetogensäure.


Tanacetketocarbonsäure


Tanacetogendicarbonsäure.

Tanaceton läfst sich durch Destillation im luftverdünnten Raume auch aus Absinth-, Salbei- und Thujaöl gewinnen. Es bestehen das Absinthol von BEILSTEIN u. KUPFER, das Salviol von MUIR und SIGIURA u. JAHN's β-Thujol im wesentlichen aus Tanaceton. Möglicherweise finden sich darin optisch isomere. WALLACH's Thujaketonsäuren (**92**. II. 828) sind Tanacetketocarbonsäure. (B. **25**. 3343—52. 28/11. [1/11.] 92. Holzminden. Lab. d. Fabrik HAARMANN u. REIMER.) WAGNER.

James Walker, *Die Methyläther der Camphersäure.* Die Eigenschaften des Dimethyläthers und der beiden Monomethyläther der Camphersäure entsprechen den Angaben von BRÜHL, BRAUNSCHWEIG und HALLER. Orthomethylcamphersaures Natrium wird durch Zusatz von 1 Mol. gepulverten Camphersäureanhydrids zu einer k. Lsg. von 1 Atom Natrium in Methylalkohol erhalten. Aus dem Natriumsalz wird durch Ansäuren die Äthersäure erhalten. Fügt man zu obiger Mischung noch 1 Mol. Jodmethyl und erhitzt 24 Stunden auf 100°, so entsteht Camphersäuredimethyläther. Durch Krystallisation aus m-Xylol wurden meſsbare Krystalle des Allomethyläthers der Camphersäure erhalten. Die Dissociationskonstante der Orthoverb. ist 0,00108, der Alloverb. 0,000975, also fast gleich groſs, und etwa halb so groſs wie die der Camphersäure = 0,00225. Diese Werte stehen mit der Ansicht im Einklang, daſs Camphersäure eine Dicarbonsäure ist, und widersprechen der von FRIEDEL vorgeschlagenen Formel. (JCh. **61**. 1088—96 u. ChN. **66**. 292. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

Raphael Meldola u. **C. H. Desch**, *Einige gleichkernige Triderivate des Naphtalins.* (ChN. **66**. 288. — C. **92**. II. 575.) BODLÄNDER.

O. Michel und **E. Grandmougin**, *Zur Kenntnis der Acetylverbindungen des 2,1Amidonaphtols* (vgl. **92**. I. 710). Beim 3½stündigen Erhitzen des Amidonaphtolchlorhydrats mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht das Diacetat $C_{10}H_6(NHC_2H_3O)(OC_2H_3O)$, das schon von MELDOLA und MORGAN beschrieben wurde

u. beim Eintragen des Produktes in W. ausfällt. Daneben entsteht das Monacetat $C_{10}H_6(OH).NHC_2H_3O$, das sich zum Teil mit dem Diacetat abscheidet, gröfstenteils aber in Lsg. bleibt und dieser nach dem Vers. mit NH_3 durch Ä. entzogen wird u. BÖTTCHER's 1,2-Äthenylamidonaphtol, das man erhält, wenn man die alkoh. Mutterlauge des Diacetats eindampft u. mit W. versetzt. Vff. geben weiter an, auf welche Weise hauptsächlich die eine oder andere der Acetylverbb. erhalten werden kann. (B. **25**. 3429—34. 28/11. [19/11.] 92. Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

A. G. Perkin und **J. B. Mackenzie**, *Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen.* (ChN. **66**. 288—99. — C. **92**. II. 976.) BODLÄNDER.

Friedrich Auerbach, *Über ein neues Collidin.* Das *Aldehydcollidin* wird auf Grund seiner Oxydation zu α'-Methylnikotinsäure und Isocinchomeronsäure als α-Methyl-β'-äthylpyridin betrachtet. Vf. erhielt aufser diesen Oxydationsprodd. jetzt noch andere, besonders eine bei 185° schm. Methylpyridindicarbonsäure und eine isomere mit F. 185°. Es mufs also im Aldehydcollidin auch dreifach substituierbares Pyridin vorhanden sein. Mit Hilfe der Hg-Doppelsalze schied Vf. das reine Aldehydcollidin ab, dessen Hg-Salz $6HgCl_2.C_8H_{11}N.HCl$ zuerst u. ölig fällt u. in HCl l. ist. Bei ungenügendem Zusatz von $HgCl_2$ oder durch Auswittern von $HgCl_2$ aus dem ersteren Salze erhält man Krystalle $5HgCl_2.2(C_8H_{11}N.HCl)_2$, F. 64°. Aus den Mutterlaugen krystallisiert ein Salz $6HgCl_2.2(C_8H_{11}N.HCl)$, F. 116°, aus dem eine bei 177° sd. Base, $C_8H_{11}N$, abgeschieden wird. Das rohe Aldehydcollidin enthält etwa 5 bis 10% der neuen Base. Ihre Eigenschaften (II), die des reinen Aldehydcollidins (I) und des bisher dafür gehaltenen Gemenges sind folgende:

	I	II	Gemenge
Base	K. 173.	K. 177°.	K. 174—178°
Pt-Salz	Trikline Prismen, F. 182°.	Rechtwinkl. Tafeln, F. 183° u. Zers.	F. 180°.
Au-Salz	F. 87°.	F. 115°.	F. 69—72°.
Ag-Salz	Tafeln, F. 168°. Nadeln, F. 64°.	Prismen, F. 116°.	Ölig.
Pikrat	Wl. Blättchen, F. 164°.	Leicht l. Nadeln, F. 123°.	F. 157°.

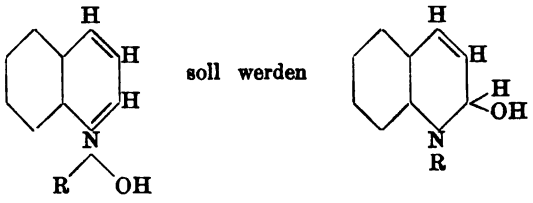
Die Konstitution des neuen Trimethylpyridins bleibt aufzuklären. (B. **25**. 3485 bis 90. 12/12. [1/12.] 92. Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

Friedrich Auerbach, *Über eine Pipecolincarbonsäure.* Vf. hat das Oxydationsprod. des Aldehydcollidins, die *α'-Methylpyridincarbonsäure* durch Na- u. Amylalkohol reduziert und das Prod. durch Überführung in die Nitrosoverbindung gereinigt. Die *α'-Methylnipecotinsäure*, $C_7H_{13}NO_2 + {}^1/_2H_2O$, F. 239°, ist aufserordentlich hygroskopisch; $C_7H_{13}NO_2.HCl$, Nadeln, F. 221—222°; $C_7H_{13}NO_2.HAuCl_4$, F. 185°. Die Reduktion der Isocinchomeronsäure, welche nach MERLING zur Tropinsäure führen mufs, ist noch nicht vollendet. (B. **25**. 3490—91. 12/12. [1/12.] 92. Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

Herman Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen* (vgl. **92**. I. 535). Chinolone entstehen aus Chinolinalkyljodiden auch ohne Ferricyankalium, wenn diese in konz. Lsg. mit KHO versetzt u. mit Wasserdampf destilliert werden.

$$2C_9H_7NCH_3J + 2KOH = C_9H_5NCH_3 + C_9H_6ONCH_3 + 2KJ + H_2O.$$

Vf. hält es für wahrscheinlich, dafs die quaternären Ammoniumbasen zum Teil isomere tertiäre Oxyhydrobasen sind. Aus:



(B. **25**. 3326—28. 28/11. [3/10.] 92.) WAGNER.

F. Förster, *Einige Beobachtungen über Kupferacetatammoniak u. Kupferacetatpyridin.* Zur Fällung von Thermometern dient zuweilen eine alkoholische Lsg. von Kupferoxydammoniak, aus der sich vielfach schädliche Abscheidungen bilden. Vf. prüfte deshalb das Kupferacetammoniak u. fand, dafs durch Zusatz von alkohol. NH_3 zur alkohol. Lsg. von Cu-Acetat das Salz $Cu(C_2H_3O_2)_2.2NH_3$ in violetten Prismen oder schiefen Oktaedern krystallisiert, wenn der überschüssige A. abdestilliert ist. Dieselbe Verb. entsteht aus wss. Lsg., doch wird dann stets auch fein verteiltes CuO abgeschieden. Aus Alkohol kann umkrystallisiert werden. Beim Verdunsten verd. wss. Lsgg. erhält man wasserhaltige Krystalle mit $2^1/_2$ Mol. H_2O. An feuchter Luft und in wss. Lsg. zerfällt das Salz allmählich, es bildet sich unl. bas. Cu-Acetat und NH_3. Beim Verd. neben konz. NH_3 wird stets das ursprüngliche Prod. erhalten, leitet man aber trocknes NH_3 über bei 100° getrocknetes Cu-Acetat, so entsteht $Cu(C_2H_3O_2)_2.4NH_3$, doch ist die Verb. bei gewöhnl. Druck u. gewöhnl. Temp. schon stark dissociiert. Ein dem Kaliumkupferacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2.4KC_2H_3O_2.12H_2O$, entsprechendes Ammonsalz scheint in Lsg. zu bestehen, da Kupferacetat sich viel leichter in Ammonacetat als in W. löst; das Salz ist aber nur bei viel Überschufs an Ammonacetat beständig. Im Anschlusse stellte Vf. durch Verdunsten der blauen Lsg. von Cu-Acetat und Pyridin die grüne Verb. $Cu(C_2H_3O_2)_2,C_5H_5N$ dar. Verrührt man Kupferacetat mit überschüssigem Pyridin, so entsteht blaues $Cu(C_2H_3O_2)_2.4C_5H_5N$, das an der Luft oder beim Lösen 3 Mol. Pyridin abgiebt. (B. **25**. 3416—22. 28/11. [24/10.] 92. Charlottenburg. Physikal.-techn. Reichsanstalt.) WAGNER.

S. F. Dufton, *Die Hydraxine des Chinolins.* (ChN. **66**. 288. — C. **92**. II. 915.) BODLÄNDER.

Th. Waage, *Vorkommen saponinartiger Stoffe im Pflanzenreiche.* Vf. bringt geschichtliche Bemerkungen über die Entdeckung des Saponins, über die Chemie desselben, seinen Nachweis und seine Verbreitung, wobei die saponinhaltigen Pflanzen nach ihrer natürlichen Verwandtschaft aufgezählt und näher betrachtet werden. Es sind weit über 200 Pflanzen, welche einen Gehalt an Saponin aufweisen, und wahrscheinlich wird sich derselbe auch noch in zahlreichen anderen Pflanzen vorfinden, die bisher in dieser Beziehung noch nicht geprüft sind. Die saponinartigen Substanzen können nicht mehr als spezifische Stoffe einzelner Pflanzen oder selbst einzelner Pflanzenfamilien angesehen werden, sondern besitzen, ähnlich den gerbstoffhaltigen Körpern, eine sehr weite Verbreitung im Pflanzenreiche. Auch die anatomischen Verhältnisse zeugen für eine auffallende Ähnlichkeit dieser Saponinstoffe mit den Gerbstoffen. Beide finden sich stets und ausschliefslich im Zellsafte gelöst und der Hauptsache nach in lebenden Parenchymzellen. Mit der Verkorkung und der prosenchymatischen Ausbildung der Elemente scheint im wesentlichen auch der Saponingehalt verloren zu gehen, wobei noch unsicher bleibt, ob dies durch Auswanderung oder durch chemische Umwandlung geschieht. In pflanzenphysiologischer Beziehung wird man die Saponinstoffe wie die Gerbstoffe als Nebenprodd. des Stoffwechsels anzusehen haben, die wahrscheinlich Schutzmittel der Pflanze gegen Tierfrafs bilden. (PCH. **33**. 657—59. 671—74. 685—87. 712—14.) SACHSSE.

T. F. Hanausek, *Über den Sitz der Saponinsubstanz in dem Kornradesamen.* KOBERT hat in Verb. mit LEHMANN und MAIS nachgewiesen, daſs die Kornrade toxisch wirkende Körper enthält, welche die roten Blutkörperchen auflösen und die empfindlichen Eiweiſsteile der Nervenelemente abtöten. Nach diesen Unterss. ist die giftige Saponinsubstanz in und unmittelbar unter der Schale aufgespeichert, während der innere Mehlkern völlig giftfrei befunden wurde. Der innere Mehlkern kann daher ohne Bedenken als Zus. zum besten Getreidemehle verwendet werden, aber selbst die saponinhaltigen Schalen sind noch als Viehfutter verwendbar, wenn sie durch Erhitzen in eisernen Pfannen entgiftet worden sind. Vf. hatte jüngst (**92**. II. 633) ebenfalls beobachtet, daſs der Mehlkern des Kornradesamens frei von Saponinsubstanzen ist und deren Speicher in dem gekrümmten Embryo unter der Schale erkannt. Die Samenschale hatte Vf. eingehender auf Saponin nicht untersucht. Mit bezug auf die Behauptung KOBERT's, daſs auch in der Schale Saponinstoffe anzutreffen seien, hat Vf. auch diese eingehend untersucht. Es ergab sich mit aller Sicherheit die Abwesenheit dieser Stoffe in der Schale, so daſs nunmehr der Embryo allein als Speicher der Saponinsubstanzen gelten muſs. (ChZ. **16**. 1643. Wien.)
HEFELMANN.

Arturo Soldaini, *Die Alkaloide der weiſsen Lupine.* (Or. **15**. 325—48. Oktober 1892. — C. **92**. I. 442. 593. 754.) SACHSSE.

E. H. Rennie und **G. Goyder jun.**, *Die Harze von Ficus rubiginosa und Ficus macrophylla.* (ChN. **66**. 289. — C. **92**. II. 1020.) BODLÄNDER.

Joseph Klein, *Über das Santonin II.* In Fortsetzung der Unters. über Santonin (S. 39) ergaben sich als Resultate: 1. Äquimolekulare Mengen Brom und Santonin in Eg.-Lsg. liefern Santoninacetatdibromid, $C_{15}H_{18}O_3.C_2H_4O_2.Br_2$ (Z. kurz über 60°, Krystalle aus A., wird bei Lichtzutritt tiefgehend zersetzt). Die Verb. ist ein Molekularadditionsprod., giebt beim Kochen mit A. und $C_6H_5.NH_2$ Monobromsantonin, $C_{15}H_{17}BrO_3$ (Z. 149—151° unter HBr-Entw., Blättchen aus verd. A., Brom im Kern) und bildet beim Kochen mit wss.-alkoh. Kali- oder Natronlauge Santonin zurück. — 2. Mit gasförmiger Salzsäure geben äth. oder alkoh. Lsgg. von Santonin keine Chlorhydrate, und wurde aus den Fll. nur Santonin zurückgewonnen. — 3. Durch Einwirkung von PCl_5 (2 Mol.) auf Santonin (1 Mol.) entsteht der Körper $C_{15}H_{16}Cl_2O$ (beide Chloratome in der Seitenkette). — Die aus dem Rkk. sich ergebenden Schlüsse über die Konstitution des Santonins widersprechen der Auffassung CANNIZZARO's, PAWLEWSKI's, GUCCI's und GRASSI-CRISTALDI's. (B. **25**. 3317—18. 28/11. [8/11.] Darmstadt.)
WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Droop Richmond, *Die Einwirkung einiger Enzyme auf Milchzucker.* Es schien dem Vf. nicht unmöglich, daſs *Lab* den Milchzucker verändert. Es zeigte sich indessen bei Prüfung mit Hilfe des Drehungsvermögens und des Reduktionsvermögens, daſs weder Lab bei 40°, noch Pepsin in salzsaurer Lsg. bei 40°, noch Trypsin bei 55° in einer Natriumbicarbonat enthaltenden Lsg. den Milchzucker irgenwie verändern. Für die Bestimmung des Drehungsvermögens diente ein MITSCHERLICH'sches Halbschattenpolariskop, von dem 1° nicht genau die in 100 ccm enthaltenen Gramme Milchzucker angiebt, sondern 1/1,042 g Milchzucker bei einer Rohrlänge von 198,2 mm. Durch stärkere Erwärmung wird das Drehungsvermögen des Milchzuckers beeinfluſst, u. das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daſs es so schwierig ist, genaue konstante Zahlen bei Feststellung des Gesamtrückstandes von Milch zu erhalten. (Anl. **17**. 222—25. [5/10.* 92.].) BODLÄNDER.

James O'Sullivan, *Die hydrolytische Wirkung der Hefe.* II. (Forts. von **92.** II. 222 und 531.) Aus einer weiteren Versuchsreihe zieht der Vf. die folgenden Schlüsse. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die hydrolytische Wirkung der Hefe auf Rohrzucker in derselben Weise, wie eine einfache chemische Rk. und wird durch die Ggw. von Luft oder CO_2 nicht beeinflufst. Eine Zeitkurve, die den Verlauf der Inversion darstellt, entspricht derjenigen, die die Inversion durch Invertase unter den günstigsten Bedingungen ausdrückt (vgl. **90.** II. 561). Die Kurve ist also eine andere, als diejenige, welche den Verlauf der alkoh. Gärung darstellt, da diese eine gerade Linie ist (vgl. A. J. Brown. **92.** I. 560). Jeder Umstand, der die natürliche Acidität der Hefen vermindert oder vermehrt, hemmt ihre hydrolytische Wirkung. Fügt man eine gewisse Menge Kalilauge, welche die invertierende Wirkung der Hefe auf 3—6 Stdn. aufhebt, hinzu, so wird dieselbe in etwa 24 Stdn. durch die Prodd. der Hefethätigkeit neutralisiert, und es tritt unter erneuter Inversion wieder saure Rk. ein. Sowohl aus Versuchen darüber, wie bei geplatzten Hefezellen die Inversion verläuft, als aus dem Gange der Zeitkurve folgt, dafs die gesamte in der Hefe enthaltene Invertase sofort bei Berührung der Hefe mit der Zuckerlsg. in Wirksamkeit tritt und während des ganzen Verlaufes der Inversion in Thätigkeit bleibt. Die Fähigkeit der Hefe, die alkoh. Gärung hervorzurufen, wird nicht dadurch beeinflufst, dafs sie vorher Rohrzucker invertiert hat. (JCh. **61.** 926—43.; ChN. **66.** 289—90. 9/12. 92.) Bodländer.

Giulio Tolomei, *Einwirkung des Lichtes auf Saccharomyces ellipsoideus.* Nach Verss. von Martinand (**92.** I. 212) übt das Licht einen schädlichen Einfluſs auf die elliptische Hefe aus. Vf. hat diese Verss. bestätigt und findet, dafs die schädliche Wirkung des Lichtes auf den chemischen Strahlen beruht. (RAL. [5.] **1.** 320—24. [6/11.* 92.].) Sachsse.

Franz Kuhn, *Über Hefegärung und Bildung brennbarer Gase im menschlichen Magen.* Für die Verss. über die Entw. von Hefen in HCl-haltigen Nährmedien diente dem Vf. als „Urlsg." eine solche, welche 0,1% NH_4Cl, 0,08% $MgSO_4$, 0,02% $CaCl_2$ und 3% Traubenzucker enthielt. Diese Lsg. wurde mit verschiedenen Mengen von HCl angesäuert und mit Hefe geimpft. Schon 0,02% HCl unterdrückte die Hefegärung, sogar nur 0,008 und 0,012% reichten bereits bei einzelnen Verss. dazu aus. Dabei ist es allerdings möglich, dafs nach zwei Tagen eine Gasbildung noch aufkommt, diese vollzieht sich aber nur in sehr geringer Weise uud sehr langsam. Eine gradweise Einw. von HCl je nach der Konzentration ist unverkennbar (Index die entw. CO_2-Menge). Die HCl-Mengen, wie sie im menschlichen Magen frei vorzukommen pflegen, von 0,1—0,25% übertreffen die Gröfse der HCl-Menge, wie sie zur Unterdrückung der Bierhefegärung notwendig ist, um das 5—10-fache.

Vf. hat weiter eine Reihe von Magensäften mit typischer Hyperaciditas hydrochlorica auf die Gew. von Pilzen speziell auf Hefen untersucht und in der That in einzelnen Fällen solche konstatiert.

Gärungsvorgänge im Magen konnte Vf. bei einigen Patienten beobachten. Die Bildung von Gasen ist ein Zeichen hochgradiger Stagnation und findet sich demnach nur bei starker mechanischer Insufficienz. Jeder stagnierende Inhalt ist zur Entw. von Gasen geneigt, trotzdem kann man aus erweiterten Mägen 1—2 l Mageninhalt entleeren, der in 24 Stdn. kein Gas bildet. Die Gasbildung läfst sich sehr gut in Gärkölbchen nachweisen. Während der Verss. aufserhalb des Körpers schien sich die Natur der Gase zu ändern. Die Entw. der Pilze, welche die Ursache der Gasbildung sind, geht im Mageninhalte trotz der Ggw. von HCl vor sich, auch wenn letztere vermehrt ist; es herrschen also Verhältnisse, welche dies Fortkommen von Hefepilzen trotz der Acidität begünstigen; die aus Mageninhalt gezüchtete Hefe vermochte auch Gas in grofsen Mengen aus saurem Mageninhalt zu entwickeln. Es ist sehr

unwahrscheinlich, dafs, nachdem einmal nach den Verss. die Möglichkeit einer Pilzentwicklung in einem Mageninhalte von ziemlich hohem Gehalte an HCl feststeht, die Entw. anderer Pilze neben der Hefe und eine Beteiligung derselben an der Gasbildung, namentlich die Entw. von Pilzen, welche Buttersäuregärung bewirkte, stattfindet. Die Gasbildung kommt oft bei Erkrankungen des Magens vor, bei welchen die HCl nicht vermindert, sondern im Gegenteil vermehrt ist. Namentlich scheint sie bei Fällen von Hypersecretio continua vorzukommen.

Die untersuchten Gase der Gärung des Mageninhaltes von verschiedenen Patienten mit Hypersecretio continua hatten folgende Zus.:

	I	II	III
CO_2	20,02 %	20,18 %	30,30 %
O	8,32 „	6,66 „	7,24 „
H	30,89 „	20,01 „	23,44 „
CH_4	0,31 „	8,92 „	3,80 „
N	40,46 „	44,23 „	34,92 „
CO	Spur	0 „	0 „

Um die Gasentw. im Mageninhalte zu unterdrücken, hat Vf. mehrere Antiseptica geprüft. Saccharin hatte schon in einer Menge von 0,05% die Gasbildung stark gehemmt, jedoch nicht völlig unterdrückt: Carbolsäure und Kreosot verhindern in Lsgg. von 1 : 1000 die Gasbildung noch nicht, erfüllen also die Anforderungen der Praxis nicht ganz. Aqua Chlori hemmt erst in 10% Lsg. die Gasentw. einigermafsen. Salicylsäure kann schon in einer Lsg. von 0,0005% mit Aussicht auf Erfolg Verwendung finden. Bei einem Inhalt des dilatierten Magens von 2 l würde schon die Einnahme von 0,01 Salicylsäure oder von 1 Saccharin nötig sein, um die Gärung zu hindern. Vf. bespricht noch die Therapie der Krankheit. (Z. Klin. Med. **21**. 572 bis 606. 1892. Med. Klin. von Prof. RIEGEL in Gieſsen.) PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Beitrag zum Studium der von den Mikroorganismen abgesonderten diastatischen und Inversionsfermente.* Eine ausführliche Beschreibung seiner Untersuchungsergebnisse in Aussicht stellend, beschränkt Vf. sich hier auf eine summarische Wiedergabe der Resultate. Unter 38 Bakterienarten besitzen nur 11 eine diastatische Wirkung:

1. Rote Hefe
2. Weifse Hefe
3. Bacillus der gelben Milch
4. Mikrok. der Mastitis der Kühe
5. Streptothrix alba
6. Streptothrix violacea
7. Streptothrix albidoflava
8. Streptothrix nigra
9. Trichothecium roseum
10. Aktinomyces bovis
11. Photobacterium

11 andere bewirken Acidität:

1. Oidium lactis schwach
2. Frettchenseuche schwach
3. Blaue Milch schwach
4. Gelbe Milch schwach
5. Bac. viscosus schwach
6. Bac. phosphoresc. schwach
7. Bac. des Schweinerotlaufs stark
8. Bac. cavicida BRIEGER stark
9. Milchsäurebacillus stark
10. Bac. mastitis der Kühe stark
11. Vibrio Metschnikovii stark

Viele Mikroben sezernieren ein diastatisches Ferment, ohne Acidität zu erzeugen, andere wieder verhalten sich umgekehrt. Keins der Glykoside wurde unter Zuckerabspaltung zersetzt (**91**. II. 87; **92**. I. 218). Von 62 Bakterienarten invertieren blofs der Kieler und Bac. Megaterium den Rohrzucker, ungefähr 20 bilden Acidität. Hier-

von bilden 24 ein proteolytisches, 20 ein diastatisches und 2 ein Inversionsenzym, im Ganzen besitzen also 46 ein Enzym. Von diesen 46 Arten haben bloſs das proteolytische Enzym 10, das diastatische 13, 2 Fermente erzeugen 18, 3 Fermente nur der Bac. Megaterium. Bestimmte Beziehungen zwischen der Bildung der einzelnen Fermente und der Bildung von Säure, von Pigment, der Beweglichkeit der Mikroben u. ihres morphologischen Aufbaues (Bacillus, Vibrio, Coccus, Sarcina) konnten nicht aufgefunden werden. (CBk. **12**. 713—15. 28/11. [Sept.] 92. Rom. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Paul Drossbach, *Aus der bakteriologischen Praxis*. Die Abhandlung beschreibt eine Abänderung der bisher befolgten Methode der Anlegung von Plattenkulturen. Um bei dem Studium solcher Bakterienarten, deren Kultur auf unseren künstlichen Nährböden bislang nicht gelungen war, nicht auf Gelatine und Agar angewiesen zu sein und auch die unzuverlässige Art des Verdünnens durch Verstreichen umgehen zu können, wird die Verdünnung vorerst mittels sterilisierten dest. W. vorgenommen. Diese Verdünnungen gieſst man auf die in Schälchen mit sehr niedrigem Rande ausgebreiteten Nährböden, z. B. auf erstarrtes Hühnereiweifs, Blutserum, Seidenleim, Kleber, Pflanzenalbumin u. dergl. m. Man verteilt durch Hin- u. Herneigen u. stellt die Schälchen horizontal unter die Glocke einer kräftig wirkenden Luftpumpe, um die Wasserschicht zum Verdunsten zu bringen, ohne aber den Nährboden auszutrocknen. Die Keime befinden sich alsdann auf der Oberfläche des Nährbodens. Hier zeigen dann die Kolonien ihr charakteristisches Aussehen und lassen sich bequem abimpfen; die Zahl der hierzu verwendbaren Nährböden ist eine groſse. (CBk. **12**. 653—54. 15/11. [17/9.] 92. Troppau.) PROSKAUER.

C. Eijkman, *Lichtgebende Bakterien*. Auf den in Batavia zu Markte kommenden Seefischen fand Vf. fast regelmäſsig eine neue Art von Leuchtbakterien, *Photobakterium javanense*. Die Fische leuchten mitunter so stark, daſs man bei ihrem Lichte noch im Abstande von mehreren Dezimetern Buchstaben, Uhrzeiger und Ziffern der Uhr erkennen kann. Bei der Verwesung der Fische schwindet das Leuchten. Es handelt sich um bewegliche Stäbchen mit Geiſselfäden, welche Gelatine nicht verflüssigen, keine Gärung und Gasbildung verursachen. Die Farbe des Lichtes ist blaugrün bis weiſslich, das Spektrum erstreckt sich vom Gelbgrün bis Violett mit der gröſsten Lichtstärke zwischen den Linien und der Mitte von F u. G. Das Wachstumsoptimum liegt zwischen 28—38° C. Die Bakterien sind fakultativ anaërobe, ihr Leuchten ist am intensivsten zwischen 10—40° C. Von anderen Bakterien gleicher Art, wie Photobact. Pflugeri, pathog. Giard, indicum FISCHER, unterscheidet es sich u. a. auch dadurch, daſs das Photobakterium javanense allein Peptone als Sticksoffnahrungsquelle benutzt, u. daſs nicht nur Rohrzucker, sondern auch Maltose völlig wirkungslos ist. (Geneesk. Tijdschr. Neederl.-Indie **32**. 109—15°; CBk. **12**. 656—57. 15/11. 92.) PROSKAUER.

C. Liesenberg und **W. Zopf**, *Über den sogenannten Froschlaichpilz (Leuconostoc) der europäischen- und der javanischen Rohrzuckerfabriken*. Vff. fanden den Leuconostoc mesenterioides in dem W. der „Gerbersaale“ und konnten denselben mit einer aus den javanischen Rohrzuckerfabriken erhaltenen Kultur vergleichen. Die Erzielung der Reinkultur aus dem Saalewasser gelang nur, als die Kulturen $^1/_4$ Stunde lang bei 75° C. gehalten wurden. Auf rohrzuckerhaltiger Gelatine stellt eine solche Reinkultur im Impfstrich eine dicke weiſsliche M. dar, welche aus einzelnen, dicht bei einander gelagerten, an der Basis mit einander verschmolzenen Gallertklümpchen besteht, die am Scheitel stark glasartig glänzen, so daſs der Gesamteindruck etwa der einer krustenförmigen Krystallisation ist. Im Gegensatz zu CIENKOWSKI und VAN TIEGHEM, welche nach Vff. noch keine Reinkulturen gehabt haben dürften, fanden dieselben, daſs sowohl der indische als auch der europäische Leuconostoc der Zuckerfabriken in allen Entwicklungsstadien nur immer aus rundlichen, etwa isodiametrischen Zellen aufgebaut ist, von denen zwei immer in engerem

Verbande (Diplococcusform) stehen, dafs cylindrische Zwischenzellen, wie CIANKOWSKI angiebt, ebensowenig auftreten, als Dauersporen (von TIEGHEM). Die Froschlaichorganismen der Zuckerfabriken gehören hiernach zu den Coccaceen (ZOPF) und nicht zu den Bakteriaceen. Der Leuconostoc zeigt Dimorphismus, indem er unter gewissen Ernährungsverhältnissen eine bisher unbekannte, vollkommen hüllenlose Kulturform vom habituellen und mkr. Charakter eines Streptococcus bildet. Die Gallerthüllen sind mit einem gummiartigen Körper, dem SCHEIBLER'schen Dextran, angefüllt; die Hüllen färben sich durch wss. Korallinlsg. schön rot. Der Leuconostoc vermag Traubenzucker, Rohrzucker (nach vorheriger Invertierung), Milchzucker (Milch), Malzzucker und Dextrin unter Entw. von Gas und Säure zu vergären. Dextranbildung findet nur bei Ggw. von Trauben- oder Rohrzucker, nicht aber von den anderen Kohlehydraten statt. Das Dextran ist ein Assimilations- und nicht ein Gärungsprod. In kohlehydratfreien Lagg. von Pepton und Asparagin erfolgt zwar Entw., aber keine Dextran-(Hüllen-)Bildung.

Beide Pilze, der europäische und javanische, erzeugen ein den Rohrzucker invertierendes, nicht aber ein diastatisches oder Cellulose lösendes, ebensowenig ein Gelatine oder Caseïn peptonisierendes Enzym. Sehr günstig auf Wachstum, Säuerung u. Gasbildung beider Pilze wirkt ein verhältnismäfsig grofser Chlorcalciumzusatz zu den Lagg. Die gallertartige Form ist bedeutend widerstandsfähiger gegen Hitze, als die hüllenlose. Nur in Bezug auf das Optimum der Wachstumstemperatur und das Verhalten in 5%iger $CaCl_2$-Lsg. ergaben sich kleine Differenzen, die aber nur zur Unterscheidung eine Varietät indica, nicht zur Abtrennung einer besonderen Spezies berechtigen. (Beitr. z. Phys. Morph. niederer Organ. 1892. Heft 1; CBk. **12**. 659—61. 15/16. 92.) PROSKAUER.

Bonhoff, *Die Einwirkung höherer Wärmegrade auf Tuberkelbacillenreinkulturen.* Vf. züchtete die für seine Verss. notwendigen Tuberkelbacillen auf Kalbslungenbouillon mit 4% Glycerinzusatz in Röhrchen fort, die nicht mit Gummikappen, sondern nur allein mit Wattepfropfen verschlossen waren. So wuchsen die sauerstoffbedürftigen Tuberkelbacillen schneller und kräftiger, als bei der Beschränkung des Sauerstoffzutrittes. Das überstehende Ende des Wattepfropfens wird abgebrannt und mit Sublimatlsg. betupft. Diese Kulturen wurden, nachdem vorher die gewünschte Temperatur hatte einwirken können, behufs Prüfung, ob sie getötet waren oder nicht, auf Meerschweinchen verimpft.

Um Tuberkelbacillen abzutöten oder wenigstens für den tierischen Organismus unschädlich zu machen, war ungefähr eine Temperatur von 60° C., die 20 Minuten einwirkt, notwendig. Verss. mit Sputum haben noch kein endgiltiges Resultat ergeben, da es nur selten gelang, ein gut verwertbares Material, in dem sich möglichst wenig andere Bakterienarten vorfanden, zu erhalten. Die meisten der bisher geimpften Tiere sind an Mischinfektionen nach kurzer Zeit eingegangen. (Hyg. Rundsch. **2**. 1009—13. 1/12. 92. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Wm. Dunbar, *Untersuchungen über den Typhusbacillus und den Bacillus coli communis. I. Über die Isolierung des Typhusbacillus aus dem Trinkwasser.* Unter den zur Erleichterung der Isolierung von Typhusbacillen aus dem W. empfohlenen Methoden befindet sich keine einzige, welche irgend welchen Nutzen verspricht. Fast alle beeinflussen sie das Wachstum des am häufigsten angetroffenen typhusähnlich wachsenden Bacillus, dessen Kolonien auf gewöhnlicher Nährgelatine sich in der Mehrzahl durch üppigeres, schnelleres Wachstum von den Typhuskolonien unterscheiden, in der Weise, dafs er durch gehemmte Entw. den Typhuskolonien noch ähnlicher wird. Von den bislang verfolgten Wegen, durch Hemmung der Entwicklung fremder Mikroorganismen die Isolierung von Typhusbacillen zu ermöglichen, kann man demnach keinen Erfolg erwarten.

Zur Identifizierung der als Typhusbacillen isolierten Kolonien genügt heute nicht mehr die Kartoffelkultur in Verb. mit der Gelatinekultur und dem morphologischen Verhalten der Bacillen, sondern unerläfslich ist auch die Feststellung, dafs die isolierten Bacillen in steriler Milch wachsen, ohne dieselbe zur Gerinnung zu bringen, und dafs sie in Bouillon kein Gas entwickeln. Der am leichtesten mit Typhusbacillen zu verwechselnde Mikroorganismus that letzteres bei Körpertemperatur schon innerhalb weniger Stunden in reichlichem Mafse. U-förmig gebogene, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren lassen sich sehr zweckmäfsig zur Prüfung auf die Gasbildung verwenden.

Die typhusähnlichen Bacillen, die hier in Betracht kommen, gehören zur Gruppe des Bacterium coli communi. Das Bacter. coli comm. von ESCHERICH gilt als identisch mit dem von WEISSER beschriebenen Fäcesbacillus und dem sog. Bac. neapolitan. EMMERICH. Der letztere findet sich regelmäfsig in den menschlichen und tierischen Dejektionen. Geht man von der Auffassung aus, dafs die Infektion des W. mit Typhusbacillen durch Vermittelung der Fäces Typhuskranker geschieht, so kann man annehmen, dafs mit den Typhusbacillen auch das Bact. col. com. in das W. gelangt, und da dasselbe sich besser als jene im W. vermehrt, so wird man in einem mit Typhusstuhl verunreinigten W. stets das Bact. coli comm. mit antreffen. Man findet es daher in offenen Flufsläufen, welche jeder Verunreinigung ausgesetzt sind, häufig in grofser Zahl. Auch in dem W. von Kesselbrunnen, welche nahe bei Dunggräben gelegen und der Verunreinigung von der Oberfläche her sehr zugängig waren, wurde das Bact. col. comm. gefunden, dagegen nicht in reinen Wässern. (ZH. **12**. 485—508. 9/12. 92. Gieſsen. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

A. Hiller, *Einige Erfahrungen über Solveol (neutrale wässerige Kresollösung) als Antisepticum.* Durch eine 0,5% Kresol enthaltende Solveollsg. wurden in 5 Min. Bakterien, wie Staphylococcus pyog. aur., Tetragenus, Cholera- und Typhusbacillen in Bouillonkulturen abgetötet. In dieser Wirkung übertrifft es Kreolin, Lysol und selbst Carbolsäure in 2,5%ig. Lsg., wird dagegen von Sublimat schon in 0,5‰ig. Lsg. erreicht. In dieser Konzentration ätzt Solveol gar nicht und ist auch viel weniger giftig als Carbolsäure, da Meerschweinchen erst bei Einverleibung von 0,6 g Kresol auf 1 kg Tier, Kaninchen sogar erst durch höhere Gaben getötet werden. Vf. hat das Solveol 9 Monate lang als Antisepticum in der Praxis mit gutem Erfolge benutzt.

Da die in den Handel gebrachte braune Fl. auf 37 ccm 10 g freies Kresol enthält, so stellt eine Verd. von 37 ccm auf 1 l W. eine 1%ige Kresollsg. dar, die einer 5%ig. Carbolsäurelsg. gleichzusetzen ist. Für die Wundbehandlung ist eine halb so starke Lsg. zureichend. Eine solche mischt sich, ohne Gerinnung zu veranlassen, mit Blut und Eiter und giebt auch mit anderen schleimigen Sekreten keine Ndd. Die Lsg. ist klar, neutral, erst bei tagelangem Stehen schwach opalisierend. Die Reizwirkung ist erheblich geringer, als diejenige der gleichwertigen Carbol- u. Sublimatlsg. Nur auf empfindliche oder entzündete Schleimhäute oder auf seröse Häute wirkt eine 0,5%ige Lsg. stark brennend ein. Vf. empfiehlt das Solveol besonders für Operationen in Körperhöhlen, aber auch für die geburtshilfliche u. gynäkologische Praxis. (D. militärärztl. W. 1892. Nr. 37; CBk. **32**. 695—96. 15/11. 92.) PROSK.

M. W. Beyerinck, *Notiz über die Cholerarotreaktion.* Am besten erhält man die Cholerarotreaktion, sobald man die Cholerabacillen in einer 0,5%ig. Peptonlsg. in Leitungswasser züchtet. Durch Erhöhung des Peptongehaltes nimmt zwar die Vermehrung der Bacillen zu, eine Verstärkung der Indolreaktion tritt aber nicht ein, im Gegenteil, diese nimmt mit dem Peptongehalt ab u. verschwindet bei 2% fast gänzlich; häufig bewirkt aber der Zusatz einer Spur Kaliumnitrit das Eintreten der roten Färbung (**90**. I. 809 u. II. 630). Es scheint also, als ob die Reduktion etwa

vorhandener Nitratspuren durch die Ggw. von gröfseren Peptonmengen geschützt sei oder gar zu Ammonsalzen umgewandelt werden. Die Ggw. von Nitriten in der Cholerakulturflüssigkeit liefs sich durch die intensivsten Reagenzien nicht nachweisen, und deshalb hält Vf. die Indolreaktion für die empfindlichste *Reaktion auf Nitrite*, selbst in Ggw. von vielen organ. Stoffen. Vf. überzeugte sich, dafs Nitrate wirklich durch Cholerabakterien zu Nitriten umgewandelt werden, und dafs das gebildete Indol das gewöhnliche Benzopyrrol sei; letzteres gab auch die von HOOGEWERFF angegebene Rk., mit Kalilauge, Nitroprussidnatrium und Essigsäure: Blaufärbung.

Ein indolartiger Körper entstand noch bei dem Wachstum von Bakterien aus dem W. des Delfter Stadtgrabens in einer $^1/_2$%ig. Peptonlsg. Fügt man konz. H_2SO_4 und Nitritlsg. hinzu, so tritt eine intensive Rotfärbung ein, die, entgegengesetzt der Cholerarotreaktion auch bei Ggw. von so viel Nitrit bestehen bleibt, dafs letzteres auch mit den anderen Reagenzien noch nachgewiesen werden kann. Die Nitroprussidreaktion giebt einen grüngelblichen Farbenton. Es handelt sich hierbei um das Stoffwechselprodukt einer Mischkultur verschiedener Bakterien, darunter einer Kultur von Bact. coli comm., welche einzeln für sich den indolartigen Körper nicht erzeugten. (CBk. **12**. 715—18. 28/11. [19/10.] 92. Delft.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

H. Moeller, *Entgegnung gegen Frank, betreffend den angeblichen Dimorphismus der Wurzelknöllchen der Erbse* (vgl. **92**. II. 653. 654). Nachdem FRANK die Angaben des Vfs. über den Inhalt der Knöllchen als richtig hat anerkennen müssen, war er um so weniger berechtigt, die Zweifel des Vfs. an dem Dimorphismus der Erbsenknöllchen kurzer Hand mit den leeren Worten abzuweisen, dafs sich Vfs. Widerspruch von selbst erledige, weil Vf. keine Erbsenknöllchen untersucht habe. Vf. hat nunmehr auch Erbsenknöllchen untersucht und FRANK's Angaben keineswegs bestätigt gefunden. Zwischen den beiden Knöllchenformen finden sich überall Übergangsformen, und daraus ergiebt sich, dafs zwei scharf getrennte, typische Knöllchenformen bei den Erbsenwurzeln nicht vorhanden sind. Eine weitere Unters. des Inhalts einer gröfseren Anzahl von Knöllchen ergab dann eine Bestätigung der vom Vf. früher geäufserten Ansicht über die Form- und Stoffänderungen, welche im Laufe der Knöllchenentwicklung eintreten. Der biologische Vorgang in den Knöllchen ist der, dafs die eingewanderten Bakterien durch die Hypertrophie in die Evolutionsformen der Bakteroiden übergeführt werden, und diese abgestorbenen Organismen dem Prozesse fettiger Degeneration verfallen. Eine Resorption der Bakteroiden bezweifelt Vf. nach wie vor; dafs eine solche, wie FRANK letzthin behauptete, thatsächlich festgestellt sei, stellt Vf. entschieden in Abrede. Als Resultat seiner Unterss. der Knöllchen an den Erbsenwurzeln stellt Vf. hin, dafs weder die Form, noch der Inhalt der Knöllchen die geringste Berechtigung zur Annahme eines Dimorphismus geben. (Bot. **10**. 568—70. 24/11. 92.) SACHSSE.

W. Detmer, *Der Eiweifszerfall in der Pflanze bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff*. Nachdem Vf. bereits im Jahre 1880 die Ansicht geäufsert hat, dafs sowohl der normalen, als auch der intramolekularen Atmung der Zellen eine Dissociation der lebendigen Eiweifsmoleküle vorausgehen müsse, hat PALLADIN (**88**. 1159. **89**. I. 23) die Frage nach dem Zerfall der physiologischen Elemente des Protoplasmas bei Abwesenheit des freien O zuerst experimentell behandelt. Den Vers. PALLADIN's gegenüber lassen sich aber gewisse Bedenken geltend machen, die den Vf. zu einer nochmaligen Aufnahme der Vers. veranlafsten, die von ZIEGENBEIN ausgeführt wurden. Als Untersuchungsmaterial dienten Lupinenkeimlinge, in denen der Gesamtstickstoff und der Gehalt an Eiweifsstickstoff bestimmt wurde. Andere Keimlinge

wurden dann noch 24 Stdn. lang bei Luftzutritt oder in einer Atmosphäre von reinem H weiter kultiviert, um sie dann denselben Bestimmungen zu unterwerfen. Als Resultat ergab sich, daſs sowohl bei Ggw. des freien atmosphärischen Sauerstoffes, als auch bei Abwesenheit desselben im Protoplasma der lebensthätigen Pflanzenzellen ein Eiweiſszerfall, eine Dissociation der physiologischen Elemente erfolgt. (Bot. **10.** 442—46. 24/11. 92. Jena.) SACHSSE.

W. Detmer, *Beobachtungen über die normale Atmung der Pflanze.* Nach den Unterss. von CLAUSEN (**91.** I. 90) liegt das Temperaturoptimum für die Atmung der Keimpflanzen von Lupinus und Triticum, sowie für die Blüten von Syringa bei 40°. Weitere Verss., die unter Vf. Leitung von ZIEGENBEIN ausgeführt wurden, sollten feststellen, ob auch für anderweite Untersuchungsobjekte die Lage des Temperaturoptimums bei 40° zu suchen sei. Nach diesen Verss. liegt das Temperaturoptimum für die normale Atmung der Keimpflanzen von Lupinus und Triticum, sowie für die Blüten von Syringa u. Taraxacum bei 40°. Die Viciakeimlinge u. die Abiessprosse atmen bei 35° am lebhaftesten, während die Kartoffelknollen in der Zeiteinheit bei 45° die gröſsten Mengen produzieren. Ferner lehren die Beobachtungen deutlich, daſs die Atmungsenergie der Pflanzen bei Wärmegraden, die höher liegen als das Temperaturoptimum, noch recht ausgiebig ist, bis endlich, wenn das Temperaturmaximum für die Atmung überschritten ist, ein mit Absterben der Zellen verbundenes schnelles Sinken der CO_2-Produktion zu erkennen ist. Das Temperaturmaximum liegt für die Keimlinge von Lupinus, Titricum und Vicia, für die Blütenköpfe von Taraxacum, sowie für die Abiessprosse bei 45°, für die Syringablüten bei 50° und endlich für die Kartoffelknollen erst bei 55°.

Aus bekannten Gründen gefrieren die Pflanzengewebe nicht bei 0°, sondern erst etwa bei —4°. An Lupinen- und Weizenkeimlingen stellte Vf. fest, daſs die Pflanzen auch noch bei Temperaturen unter 0°, z. B. bei —2°, zu atmen vermögen.

Ein vorübergehendes fünfstündiges Erwärmen der Pflanzen auf 30° ist ohne Einfluſs auf deren Atmung. Es wurde nachträglich bei 15° ebenso viel CO_2 wie vor dem Erwärmen in der Zeiteinheit produziert. Zu einem wesentlich anderen Resultate führen die Verss., wenn die Temperatur bei Verss. mit Lupinenkeimlingen vorübergehend nicht auf 30°, sondern auf 42—43° gesteigert wird. Diese Temperatur liegt höher, als das Temperaturoptimum für die Atmung der Lupinenkeimlinge, und der nachteilige Einfluſs der hohen Temperatur, der die Keimpflanzen vorübergehend ausgesetzt sind, tritt deutlich zu Tage. (Bot. **10.** 535—39. 24/11. 92. Jena.) SACHSSE.

Max Siegfried, *Die chemischen Eigenschaften des retikulierten Gewebes.* Eine vorläufige Mitteilung über diese Unters. findet man schon **92.** II. 747. Durch dieselbe wird das *Retikulin* als ein neuer, schwefel- u. phosphorhaltiger, unl. u. unverdaulicher Proteïnkörper charakterisiert, der beim Erhitzen mit verd. Alkalien die phosphorhaltige Gruppe abspaltet und dabei in einen phosphorfreien, schwerlöslichen Körper übergeht. Er liefert bei der Spaltung mit HCl kein Tyrosin, aber Amidovaleriansäure neben Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Lysin und Lysatinin. Das retikulierte Gewebe stellt sich dar als ein Gebilde, welches entweder aus einem mikroskopisch nicht unterscheidbaren Gemenge von Retikulin und Collagen besteht oder aus einer Substanz, die beim Kochen mit W. in Retikulin und Leim zerfällt. Es ist somit verschieden von den Bindegewebsfibrillen und von den elastischen Fasern. (Habilitationsschrift. Leipzig. Sep. vom Vf.) SACHSSE.

C. G. Santesson, *Einfluſs einiger China-Alkaloide auf die Leistungsfähigkeit der Kaltblütermuskeln.* Nach Injektion von indifferenter Lsg. (Kochsalz 0,7%) in den Bauchlymphsack nimmt die Arbeitsfähigkeit der Muskeln des Frosches mit der Zeit allmählich ab. Milchsaures Natron drückt die Leistungsfähigkeit der Muskeln verhältnismäſsig noch schneller herab. Salzsaures Chinin in groſsen Gaben, 1,5—2 cg,

meistens in 1%iger Lsg. in den Bauchlymphsack gebracht, steigert bei Einzelreizen die Muskelarbeit bedeutend. Die absolute Kraft, das Arbeitsmaximum, d. h. die gröfste in einer Einzelzuckung ausgeführte Arbeit, und die Belastung, bei welcher die Maximalarbeit ausgeführt wird, sind meistens mehr oder weniger vergröfsert. Die Steigerung der Muskelarbeit läfst sich schon etwa 1 Stunde nach der Vergiftung deutlich nachweisen und ist 3—4 Stunden nach derselben am gröfsten; dann sinkt die Arbeitskurve wieder allmählich herab, schneller bei kleiner (20 g) und sehr grofser (300 g) Belastung als bei mittelgrofser (100 u. 200 g). Etwa 20 Stunden nach der Belastung ist sie bisweilen noch vorhanden. Auch bei kleineren Gaben von salzsaurem Chinin (1—0,5 cg) wird die Muskelarbeit noch entsprechend erhöht; zumal 0,15 cg wirkt deutlich, wenn auch wenig in derselben Richtung ein.

Nachdem die Endapparate der motorischen Nerven durch Curarin gelähmt worden waren, übte das Chinin denselben Einfluſs aus wie sonst, woraus hervorgeht, daſs das letztgenannte Gift hauptsächlich die Muskelsubstanz selbst direkt beeinflust. Die salzs. Salze von Cinchonin, Cinchonidin und Conchinin erhöhen auch die Leistungsfähigkeit der Muskeln, wenn auch in geringerem Maſse als das salzsaure Chinin. Antipyrin (in Dosen von 2,5—5 cg) steigert auch die Muskelarbeit ein wenig. Wenn ein vergifteter Muskel stark belastet eine gröfsere Zahl von Einzelzuckungen schnell nach einander ausführt, leistet er in den ersten Minuten eine viel gröfsere Arbeit, als der nicht vergiftete in dem entsprechenden Abschnitte der Ermüdungsreihe; jener wird aber viel früher ermüdet als dieser und erholt sich später schlecht oder gar nicht. Die China-Alkaloide und besonders das Chinin ändern also die Art u. Weise, in der die Muskeln das vorhandene Material ausnutzen, und zwar so, daſs ihr Kontraktionsvermögen anfangs gesteigert, später bei fortgesetzter Reizung verhältnismäſsig schnell beschränkt und vernichtet wird.

Aller Wahrscheinlichkeit nach hängt die anfänglich vergröfserte Leistung des vergifteten Muskels wesentlich davon ab, daſs bei gleichbleibender Kontraktionsdauer die Geschwindigkeit der Kraftentwicklung gesteigert ist. Die Zuckungskurven der vergifteten Muskeln bieten keine besonderen Eigentümlichkeiten dar, nur sind sie höher und steigen etwas steiler auf als diejenigen des unvergifteten Muskels. Die Tetani des vergifteten Muskels waren fast immer schon von Anfang an niedriger als diejenigen des unvergifteten. Jener wurde früher ermüdet und verfiel meistens bald in Starre. Diese schon während des Lebens des Versuchstieres in einem einzelnen, sehr angestrengten Muskel hervorgerufene Starre ist den anderen Arten von Starre (Leichen-Wärmestarre, Starre durch verschiedene chemische Agenzien, besonders Veratrin, Caffeïn, Digitalin u. a.) analog zu setzen. Der Umstand, daſs dasselbe Gift zuerst die Leistungsfähigkeit des Muskels erhöht, dann aber die Neigung desselben zum Erstarren beträchtlich steigert, deutet darauf hin, daſs die inneren Prozesse im Muskel bei der Kontraktion mit demjenigen beim Erstarren nahe verwandt sein müssen. (APth. **30**. 411—47. 25/11. 92. Straſsburg. Pharmakol.-Inst.) SACHSSE.

C. G. Santesson, *Einfluſs des Chinins auf die Leistungsfähigkeit der Warmblütermuskeln.* Bei erhaltener Zirkulation tritt nach Injektion einer indifferenten Kochsalzlösung von 0,7% in die Blutbahn eine nicht unbedeutende Steigerung der Muskelleistung hervor. Injektion von Chininlösung bringt aber eine mehrfach gröfsere Steigerung zu stande. Diese grofse Steigerung ist schon einige Minuten nach der Chininjektion vorhanden und geht ziemlich schnell vorüber. Wird die Zirkulation im Muskel dauernd unterbrochen, so steigt anfangs das Leistungsvermögen u. sinkt dann schnell auf Null. Bei temporärer, kurz dauernder Unterbrechung der Zirkulation im Muskel bleibt die Arbeitsfähigkeit desselben sowohl im durchbluteten als im blutleeren Zustande ziemlich lange erhalten. Die zu verschiedenen Zeiten bei (temporär) ausgeschalteter Zirkulation ausgeführten Bestimmungsreihen zeigen mit der

Zeit nur eine geringe Steigerung der Totalarbeit, wenn kein Chinin gegeben worden ist. Nach Einführung des genannten Giftes tritt auch bei dieser Anordnung eine recht bedeutende Erhöhung hervor, woraus folgt, dafs das Chinin unabhäng von gleichzeitigen Veränderungen der Zirkulation seine Muskelwirkung ausübt. (APth. **30**. 448—62. 25/11. 92. Strafsburg. Pharmakol. Inst.) SACHSSE.

G. Rüdel, *Die Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harne.* Bei Verss. über den Einfluſs verschiedener Körper auf die Löslichkeit der Harnsäure ergab sich, dafs der Harnstoff die Löslichkeit sehr stark befördert, und zwar ist der Harnstoff nicht nur in wss. Lsg., sondern auch im Harn im stande, Harnsäure, wie harnsaure Salze zu l. Löst man Harnsäure in etwas Alkali, so fällt nach Neutralisierung sämtlichen Alkalis durch eine Säure die Harnsäure rasch aus. Die analytische Regel, zur Abscheidung der Harnsäure aus dem Harne einen bedeutenden Überschuſs von Säure zuzusetzen, sowie der Umstand, dafs das Ausfallen der Harnsäure nur sehr langsam erfolgt, deuten darauf hin, dafs die Harnsäure im Harne keineswegs nur durch Alkali in Lsg. gehalten wird. Die Verss. zeigen, dafs zur Trennung und Abscheidung der in Harnstoff gelösten Harnsäure auch Säure nötig ist, u. sich so die Forderung eines Säureüberschusses erklärt. Es zeigt sich, dafs es in der That gelingt, einen Teil der in 2%iger Harnstoffl sg. gelösten Harnsäure durch Säurezusatz zur Abscheidung zu bringen. Ein beträchtlicher Teil bleibt aber in Lsg., und dieser Anteil nimmt an Gröſse zu, sobald der Säurezusatz das Optimum überschreitet, indem offenbar die überschüssige Säure einen Teil der Harnsäure wieder l. Auffällig ist nun, dafs in Lsgg., deren Harnstoffgehalt 6% überschreitet oder erreicht, beim Ansäuern statt der Harnsäure ein flockiger Nd. ausfällt, der sich gut absetzt, sich dabei zu Fetzchen u. Häutchen zusammenballt und sich zum Unterschiede von anderen Uraten erst bei 70—80° l. Die Unters. dieser Substanz ergab, dafs eine Verbindung von gleichen Molekülen Harnsäure und Harnstoff mit einem Mol. H_2O vorlag. Eine zweite Verb. enthält auf 1 Mol. Harnsäure 2 Mol. Harnstoff u. 4 Mol. H_2O. Beide Verbb. fallen als weifse, flockige Ndd., die in Alkalien sich leicht l. und durch W. und A. zerlegt werden. Schwache HCl wirkt nicht verändernd, verd. Salpetersäure zerlegt die Verb. Für die Ausfällung des sauren harnsauren Harnstoffs ist mindestens ein Harnstoffzusatz von 6% und darüber notwendig, der neutrale harnsaure Harnstoff kann erst bei einem Harnstoffgehalte von 10% als solcher ausgefällt werden. Die Möglichkeit der Bildung des sauren harnsauren Harnstoffs scheint auch im menschlichen Harn vorzuliegen. Die Annahme desselben erklärt vielleicht auch die Forderung, die Harnsäure aus dem Harne durch einen so grofsen Säureüberschufs auszufällen. Ein Teil der zur Ausfällung nötigen Säure würde zur Neutralisierung, ein anderer zur Trennung der Harnsäure aus ihrer Verb. mit dem Harnstoff verwandt. (APth. **30**. 469—78. 25/11. 92. Heidelberg. Pharmakol. Inst.) SACHSSE.

E. Vollmer, *Versuche über die Wirkung von Morphin und Atropin auf die Atmung.* Das Atropin ist im stande, bei Hunden, die unter dem Einflusse des Morphins stehende Atmungsgröfse bald und deutlich zu steigern. Die Steigerung geschieht am raschesten, wenn das Atropin nicht erst den Weg durch das rechte Herz und die Lungen nimmt, sondern direkt das Gehirn trifft. (APth. **30**. 385—410. 25/11. 92. Bonn. Phamarkol. Inst.) SACHSSE.

A. Jaquet, *Wirkung mäfsiger Säurezufuhr auf Kohlesäuremenge, Kohlensäurespannung und Alkaleszenz des Blutes.* Über die Frage, durch welche Reize die normalen Atembewegungen im Gang erhalten und nach Bedürfnis verstärkt werden, bestehen noch heute Meinungsverschiedenheiten. Als chemisch wirksame Momente haben bekanntlich lange um den Vorrang gestritten die Verarmung des Blutes an O und die Anhäufung von CO_2 im Blute. Die im Jahre 1888 erschienene Arbeit von ZUNTZ und GEPPERT über die Regulation der Atmung zeigte dagegen, dafs weder

der O-Mangel, noch die CO_2-Anhäufung, sondern irgendwelche noch im Blute zirkulierenden Produkte des Muskelstoffwechsels als Atemreize fungieren. So wenig Klarheit auch bis dahin über die Natur der von ZUNTZ und GEPPERT postulierten Atemreize besteht, so ist doch die erregende Wirkung der von den Muskeln produzierten Säure vorläufig der einzige thatsächlich erwiesene Faktor, mit dem man rechnen kann. In Erwartung neuer Aufschlüsse über die noch zu entdeckenden Stoffe, die möglicherweise in minimalen Mengen auf das Atemzentrum einwirken können, ist es inzwischen nicht ganz überflüssig, die Wirkungen der Verminderung der Alkaleszenz auf die respiratorische Leistungsfähigkeit des Blutes und der Gewebsäfte zu erforschen. Namentlich dürfte das genauere Verhalten der CO_2 nicht ohne Interesse sein. Für seltene Fälle, wo es zur völligen Neutralisation des Blutes kommt, mag man an Stelle der bisher als Atemreiz anerkannten CO_2 sich andere fixe Säuren als direkt wirksame Faktoren vorstellen, solange aber das Blut noch alkal. bleibt, ist die fixe Säure, ihrer viel gröfseren Acidität entsprechend, bis auf geringe Spuren an Alkali gebunden. Falls sie also nicht spezifische, auch in ihren Salzen nachweisbare Wirkungen hat, wird sie eben doch zunächst nur dadurch als Atemreiz wirken können, dafs sie das Verhalten der CO_2 beeinflufst.

Bei der Diskussion über verschiedene Fragen der Lungenatmung und Gewebeatmung hat sich das Bedürfnis geltend gemacht, bestimmte Beziehungen zwischen Menge und Spannung der Blutkohlensäure aufstellen zu können. Dieser Wunsch mufste unerfüllt bleiben, solange es keine exakten Versuchsreihen gab, in denen der Einfluſs der dritten Variablen, der Alkaleszenz auf Menge und Spannung der CO_2 quantitativ festgestellt war. Die im Nachfolgenden mitgeteilten Unterss. sind angestellt, um diese Lücke auszufüllen. Es sollten am Blute, sowie am Serum einer Tierspezies bei teils normaler, teils verminderter Alkaleszenz mehrere Reihen tonometrischer Absorptionsversuche ausgeführt werden, alles bei derselben Temperatur von 37,5°. Innerhalb jeder Reihe sollte die Alkaleszenz annähernd konstant sein, CO_2-Menge und CO_2-Spannung aber mehrfach variiert und zugleich genau bestimmt werden. Für jeden Alkaleszenzgrad sollte das Verhältnis der Menge zur Spannung seinen Ausdruck in einer besonderen Kurve finden.

Die Bestimmungen von ZUNTZ, LASSAR u. a. haben übereinstimmend eine sehr grofse Variabilität in der Blutalkaleszenz einer und derselben Tierart konstatiert. In dieser Beziehung erwies sich das Rinderblut als über Erwarten günstig, da hier die Alkaleszenz nur innerhalb enger Grenzen schwankt und extreme Schwankungen nur Ausnahmen sind.

Die nun zu lösende Aufgabe läfst sich kurz in folgendem Satze formulieren: Wie verhält sich in einem Blute von gegebener Alkaleszenz die Spannung zur Menge der CO_2? Vf. stellte seine in dieser Richtung gewonnenen Resultate durch verschiedene Kurven dar, aus deren Verlauf dann verschiedene Folgerungen gezogen werden. Wir müssen bezüglich derselben hier auf das Original verweisen, da eine kurze, in wenig Sätze zusammenfafsbare Darst. derselben nicht möglich erscheint. (APth. **30**. 311 bis 362. 25/11. 92. Basel. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Gustav Bider, *Über das spektroskopische Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen und eine Methode, diese Veränderungen objektiv zur Darstellung zu bringen.* In der Einleitung bespricht Vf. die spektroskopischen Blutunterss. von HOPPE-SEYLER, G. VALENTIN und erwähnt kurz die späteren Arbeiten von PREYER, FUMOUZE, VIERORDT und SORET. Die objektive Darst. der spektroskopischen Bilder durch die Photographie wurde schon in den Jahren 1842—43 mit Erfolg angewendet, jedoch kam dieselbe erst nach der Vereinfachung des photographischen Prozesses durch Einführung der Bromsilbergelatine-Trockenplatten in allgemeineren Gebrauch. Auch dann noch waren die Beobachtungen auf die blauen,

violetten und ultravioletten Teile des Spektrums beschränkt. Nach der Entdeckung der optischen Sensibilisatoren durch VOGEL im Jahre 1873 und die sich daran anschliefsenden Arbeiten anderer ist es möglich geworden, das ganze Spektrum mit Ausnahme des äufsersten Rots und Ultrarots unschwer photographisch darzustellen. — Vf. verwendete zu seinen Spektrumphotographien die nach VOGEL's Vorschrift hergestellten Azalinplatten von JOH. SACHS & Co. in Berlin, mittels welcher sich die beiden zwischen den Linien *D* und *E* gelegenen Absorptionsbänder des Blutes leicht photographieren lassen. Das verwendete Spektroskop war von einfacher Konstruktion. Die Kollimatorlinsen, die Objektivlinse des Fernrohrs hatten Brennweiten von je 17 cm mit 22 mm Öffnung. Der Spalt war durch eine Mikrometerschraube verstellbar und konnte zwecks Aufnahme von mehreren Spektren auf derselben Platte durch einen vor demselben vertikal verschiebbaren Schieber, der mit einem $^1/_2$ mm hohen Einschnitt versehen war, successive abgedeckt werden. Das horizontal bewegliche und ausziehbare Skalenrohr enthielt eine Skala von 1—270. Die Zahl 50 stellte Vf. auf die Na-Linie (588 mill. mm Wellenlänge) ein, der Wert der übrigen Skalenteile wurde aus einer Kurve der als Konstanten gewählten Metalllinienspektren (Li, Cd, Zn, Na, Zn, Cd_3, Cd_4, Zn, Cd_5, Cd_6, Luft) bestimmt, zu deren Darst. ein grofser Ruhmkorff diente, dessen Induktionsfunken eine Schlagweite bis zu 20 cm in der Luft auswies. Als Lichtquelle für direkte Beobachtungen diente zerstreutes Tageslicht oder eine gute Gasflamme. Zur Photographie des Spektrums ist ein sehr intensives Licht erforderlich, das man sich am besten mittels eines elektrisch glühenden Pt-Drahtes herstellt. Zur Erzeugung eines hinreichend intensiven Lichtes ist für einen Pt-Draht von 8 cm Länge und 0,5 mm Dicke ein Strom von $12^1/_2$ Ampères nötig. Der Draht wird auf eine 1 mm Stricknadel spiralig so aufgerollt, dafs die einzelnen Windungen überall einen Abstand von 0,5 mm haben. So hergerichtet besitzen die Spiralen eine Brennzeit von 10—20 Stdn. und liefern stets ein kontinuierliches Spektrum. In der Regel betrug die Belichtung 10 Minuten, wurde aber je nach der Vergröfserung jeweilig bis auf 2 Stdn. erhöht. — Spektrumphotographien lassen sich mit jedem gewöhnlichen Spektroskope und einer photographischen Kamera darstellen, und zwar auf zwei Wegen. Entweder entfernt man das Okular des Fernrohrs und reguliert die Entfernung des Bildes durch Ein- oder Ausschieben des Spaltes, oder aber man beläfst das Okular im Fernrohr, zieht es soweit aus, bis das Bild des Objektives vor den Fokus des Okulars kommt, und stellt das verkehrte vergröfserte reelle Bild mit dem Okularzahnrad ein. In beiden Fällen ist ein photographisches Objektiv entbehrlich. — Praktische Bedeutung gewinnt die Spektrumphotographie des Blutes insbesondere für forensisch-chemische Fälle. Noch bei einem 10 Jahre alten, auf Leinwand eingetrockneten Blute, dessen Lsg. spektroskopisch keine Absorptionsbänder mehr erkennen liefs, wurde spektrophotographisch die Absorption im Violetten, trotz Fehlens der übrigens Bänder, sicher nachgewiesen.

Spektrophtographisch wurde untersucht die Einw. von folgenden Gasen auf Blut: CO, Leuchtgas, CO_2, H_2S, H_2Se, H_2Te, H_3As, H_3Sb, H_3P, NO, SO_2, CS_2, CN, HCN, Amylnitrit, Chlf., $Hg(CH_3)_2$ und Kakodyloxyd. — Die Ergebnisse der umfangreichen Unterss. Vfs. sind in folgenden Schlufssätzen zusammengefafst:

1. Jedes gute Spektroskop ist in Verb. mit einer photographischen Kamera zur zur Aufnahme von Spektrumphotographien geeignet. — 2. Zur Projizierung mehrerer Spektren in beliebigen Abständen kann das Verschieben der photographischen Platte durch die Okularvergröfserung in Verb. mit einer Vorrichtung zum successiven Abdecken des Spaltes umgangen werden. Durch die absolute Unverrückbarkeit der Platte bei diesem photographischen Verf. ist die Garantie für absolut richtige Stellung der verschiedenen Spekren unter sich und mit der Skala gegeben. — 3. Zur Erzeugung eines kontinuierlichen Spektrums auf der photographischen Platte ist das elektrische Kohlenglühlicht nicht verwendbar. Dagegen eignet sich zu diesem Zweck

und zur photographischen Darst. der Absorptionserscheinungen im sichtbaren Spektrum am besten ein durch den elektrischen Strom glühend gemachter Pt-Draht. — 4. Die Anwendung der Photographie, auch für das sichtbare Spektrum, bietet ein wichtiges Mittel, sich bei Gelegenheit der Spektralbeobachtungen vor optischen Täuschungen zu bewahren, da die Veränderungen des Spektrums durch die verschiedenen Absorptionserscheinungen sich ohne Fehl auf der photographischen Platte reproduzieren und auf derselben genau gemessen werden können, so zeichnet sich dieses Verf. zudem durch möglichst geringe Beobachtungsfehler aus. — 5. *CO.* in eine Blutlsg. eingeleitet, bewirkt eine Verschiebung der Oxyhämoglobinstreifen nach dem violetten Teile des Spektrums hin. Bei einer Verd. des CO-Blutes mit W. 1 : 200 ist der Bezirk des ersten CO-Hämoglobinbandes 582—564, der des zweiten 554—525. Eine CO-Blutlsg., vorsichtig mit wenig H_2O_2 versetzt, nimmt unter Gasentwicklung wieder die Farbe einer arteriellroten Blutlsg. an und zeigt die Absorptionsbänder einer Oxyhämoglobinblutlsg. Durch Einleiten von CO läfst sich diese mit H_2O_2 behandelte Lsg. wieder in CO-Hämoglobin überführen. Diese Umwandlung kann beliebig oft wiederholt werden. Ein ozonisierter Luftstrom verändert auch nach einstündigem Durchleitung durch eine CO-Blutlsg. die Lage der Absorptionsbänder nicht. — 6. *Leuchtgas* verhält sich genau so wie CO. — 7. CO_2 verändert nach $^1/_4$stünd. Einw. auf Blut das Absorptionsbild desselben gar nicht; bei mehrstündigem Durchleiten des Gases erscheint ein Absorptionsband im Rot von 646—626. — 8. H_2S erzeugt bei kurzer Einw., ohne die Lage des Oxyhämoglobinstreifens zu verändern, ein Absorptionsband im Rot von 632—620. Wird eine Blutlsg. längere Zeit mit diesem Gase behandelt, so werden die Oxyhämoglobinstreifen immer schwächer und gehen schliefslich in ein undeutlich begrenztes Absorptionsband über, das sich durch Schütteln mit Luft nicht mehr in die Oxyhämoglobinstreifen überführen läfst. — 9. H_2Se. Die beiden Oxyhämoglobinstreifen verschwinden und werden durch ein undeutlich begrenztes Absorptionsband ersetzt. — 10. H_2Te. Ohne Einw. — 11. H_2As. Bei kurzer Einw. ohne Einflufs, bei längerer Einw. erzeugt es ein Reduktionsband 590—535—510. Durch Schütteln der H_2As-Blutlsg. mit Luft wird die Lage des Bandes nicht verändert. — 12. H_2Sb, bei kurzer Einw. ohne Einflufs. Bei längerer Einw. erscheint ein Reduktionsband, das nicht in die beiden Oxyhämoglobinstreifen überführbar ist. — 13. H_2P. Kurze Einw. ist ohne Einflufs, längere Einw. bringt die Oxyhämoglobinstreifen zum Verschwinden, ohne dafs ein Reduktionsband auftritt. — 14. *NO* schwächt die Blutbänder nur ab; Reduktionsmittel sind ohne Einw. auf die veränderten Bänder. — 15. N_2O, CS_2, $CHCl_3$ und $Hg(CH_3)_2$ sind bei $^1/_2$stünd. Einw. ohne Einflufs auf alle Blutbänder. — 16. SO_2 zerstört sehr bald die Oxyhämoglobinblutbänder, an deren Stelle eine diffuse Absorption und ein Absorptionsband im Rot 667—638 tritt. — 17. *CN* wirkt bei kurzer Dauer nicht ein. Bleibt eine derart mit CN behandelte Blutlsg. stehen, so bildet sich darin HCN, und die Oxyhämoglobinstreifen machen einem verwaschenen Absorptionsbande Platz. Bei längerer Einw. wird das Blut schwarzbraun und dicklich. — 18. *HCN*-Dampf verändert bei gewöhnlicher Temperatur das Blutspektrum nicht; nach kurzem Erwärmen auf 40° oder nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur tritt an Stelle der Oxyhämoglobinstreifen ein undeutlich begrenztes Absorptionsband 586—526. Die Lsgg. trüben sich sehr bald. — 19. *Amylnitrit* zeigt nach kurzer Einw. ein Absorptionsband 588—530, das durch Schütteln mit Luft nicht mehr in die Oxyhämoglobinbänder überführbar ist. — 20. *Kakodyloxyddampf* zers. die beiden Blutbänder, und die Lsg. zeigt nur noch eine Absorption im Violetten. (Ar. **230**. 609—40. 27/11. 92. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

F. Blum, *Über die Salzsäurebindung bei künstlicher Verdauung.* Mit dem Fortschreiten des Verdauungsprozesses geht eine Bindung der freien HCl einher; die Säure wird durch die Endpeptone fester gebunden als durch die intermediären

Prodd. Als absoluten Salzsäurebedarf wurde für 0,1 g trockenes Fibrin annähernd eine Acidität entsprechend 2,5 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge berechnet. (Z. klin. Med. **21**. 558—71. 1892. Lab. d. Med. Fak. in Freiburg i. B.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Hans Grandke, *Die Rieselfelder von Berlin und die Spüljauche unter besonderer Berücksichtigung ihrer chemischen Beschaffenheit.* Vf. behandelt nach einer kurzen Vorgeschichte zunächst das System der Berliner Kanalisation, die Aptierung der Ländereien, das Stadtgebiet, die Rieselgüter und Verteilung der Spüljauche. Die 12 Radialsysteme des Stadtgebietes umfassen über eine Quadratmeile (57 655 810 qm), dem gegenüber die Stadt die $1^1/_2$fache Fläche (7614 ha) an Rieselgütern besitzt. In Betrieb kamen bis jetzt 7 Systeme von zusammen 3461 ha Ausdehnung mit $1^1/_4$ Mill. Einwohnern, auf die 4450 ha Rieselgüter entfallen. 3055 ha sind drainiert. 1 qm aptiertes Rieselland erhält jetzt im Durchschnitt täglich fast 4 l Spülw., pro Kopf u. Tag kommen 103,1 l. Auch ein Hektar Rieselland sollen die Abwässer von 250 Bewohnern gelangen; diese Grenze wird bei manchen Rieselflächen aber um fast das Doppelte überschritten, so dafs man im Mittel auf 370 Menschen 1 ha aptiertes Rieselland rechnen kann.

Im folgenden Abschnitte behandelt Vf. die Zus. der Spüljauche, deren theoretischen Wert und insbesondere den NaCl-Gehalt. Der Kubikmeter Berliner Spüljauche erhält im Mittel 109 g N_2, 74 g K_2O und 29,4 g P_2O_5 und zeigt grofse Unterschiede von den Spüljauchen anderer Städte, die erklären, weshalb dieselben Pflanzungen auf Rieselfeldern verschiedener Städte abweichende Erträgnisse geben. Im Vergleiche mit den Fäkalien der entsprechenden Anzahl Bewohner enthält die Spüljauche zu viel Kali, zu wenig N_2 und P_2O_5. Das Rieselland empfängt jährlich eine Wasserhöhe von 2,1 m (inkl. 70 cm atmosphärischer Ndd.). Nachteilig erwiesen sich die zwei Millionen kg NaCl, die allein die Soolquelle im Admiralsgartenbade in das Radialsystem III nach dem Rieselfeld bei Grofsbeeren führt. Das NaCl wirkt antiseptisch auf die nitrifizierenden Bakterien, entführt den Kalk des Bodens als $CaCl_2$ u. erhöht die W. — haltende Kraft des Bodens. Es wirkt dem Zwecke der Berieselung in landwirtschaftlicher und sanitärer Hinsicht entgegen. Vf. bespricht dann den Pflanzenbau auf den Rieselfeldern, sowie die Tierzucht.

In Berlin kostet die Städtereinigung pro Kopf 27 Pfg., nach LUBBERGE 48 Pfg. dagegen in Essen 56, Wiesbaden 68, Frankfurt a/M. 122 Pfg. Der Zuschufs der Stadtgemeinde fiel von $2^1/_2$ Mill. Mark im Jahre 1887/88 auf $1^3/_4$ Mill. Mark im Jahre 1889/90. (Berlin 1892. Mit zwei Plänen.) PROSKAUER.

Th. Schlösing, père et fils, *Gärungserscheinungen des Stallmistes.* Vff. haben untersucht, welchen Anteil die rein chemische und die physiologische Verbrennung an der Zers. des Stallmistes bei verschiedenen Temperaturen hat. Dazu wurden aus einem feingehackten und durchlüfteten Misthaufen Anteile von 500 bis 1000 g frisch, die einen sterilisiert, die anderen mit Mikroben infiziert, bei konstanter Temperatur mit einem gemessenen Quantum Luft durchlüftet u. die aus den sterilisierten Gefäfsen einerseits und den infizierten andererseits austretenden Mengen CO_2 verglichen. Bei den ersten Verss. mit Kuh- und Pferdemist bei 30, 40, 50, 52, 58 und 66° ging die Gärung in den geimpften Gefäfsen mit solcher Intensität vor sich (bei 66° wurden am zweiten Tage 3,5 g CO_2 im nichtgeimpften und 63,5 g im geimpften entwickelt), dafs Vff. glaubten, es sei noch eine andere Ursache als die Arbeit der Gärungserreger mit im Spiele. Dieselbe wurde gesucht in der Erneuerung der Oberfläche und der Zerkleinerung des Mistes beim Einrühren der Impfflüssigkeit, und es wurde deshalb ein anderer Weg zur Infektion der sterilisierten Gefäfse gesucht.

Statt die Apparate zu öffnen und die Impfflüssigkeit einzurühren, schalteten Vff. einige Flaschen mit trocknem, nicht sterilisiertem Mist ein und sogen einige Liter Luft durch die Flasche, in welcher der Mist aufgerührt wurde, um so durch die Luft die Keime zu übertragen.

Die folgende Tabelle giebt nun die Resultate dieser Verss. Die Zahlen bedeuten die CO_2-Ausgaben in Grammen in 24 Stunden bezogen auf 1 kg trocknen Mistes, I bedeutet überall die aus dem nichtgeimpften, II die aus dem geimpften Gefäfse entwickelte CO_2. Bei allen Verss. wurde Pferdemist angewandt, dessen Gehalt an Feuchtigkeit zwischen 71 und 76% schwankte. Die an dem Kopfe der Kolumnen stehenden Temperaturgrade geben die Temperatur, bei welcher der Vers. stattfand. Das T bedeutet in der Tabelle Tag, so dafs also z. B. T 2 am 2. Tage heifsen soll etc.

T	65,5°		T	79,5°		T	73°		T	72,5°		81°	
	I	II		I	II		I	II		I	II	I	II
2	—	33,8	1	2,8	3,7	2	1,3	1,4	2	2,3	9,8	3,9	4,1
3	1,1	26,0	2	2,3	2,1	4	1,1	5,3	3	2,9	14,6	2,8	2,8
4	0,9	22,2	4	1,8	1,9	5	0,9	5,9	4	1,9	29,8	2,6	2,4
5	1,3	18,6	5	1,4	1,5	7	0,8	5,2	6	1,4	20,7	2,1	2,4
—	—	—	—	—	—	28	0,8	2,0	15	1,4	8,3	1,4	1,4

Der geimpfte Teil hat also bei 65,5° beträchtlich mehr CO_2 entwickelt, bei 79,5° hat das Leben der Mikroben ein Ende, bei 73° zeigte sich noch deutliche Fermentwirkung. Die vollständige Analyse des aus den Gefäfsen kommenden Gasgemisches ergab die Abwesenheit verbrennlicher Gase.

Auf gleiche Weise stellten die Vff. auch Verss. über die anaërobe Gärung an, indem ein Stickstoffstrom statt der Luft durch die Gefäfse geschickt wurde. Hierzu diente ebenfalls Pferdemist mit 60% Feuchtigkeit. Die in 24 Stunden erzeugten Gasmengen sind auf 1 kg trockne M. berechnet und in Litern angegeben.

T	Sterilisiert 52°			Geimpft 52°			Sterilisiert 66°			Geimpft 66°		
	CO_2	CH_4	H	CO_2	CH_4	H	CO_2	CH_4	H	CO_2	CH_4	H
5	0,07	0	0,01	1,33	0,11	0	0,21	0	0,04	1,25	0	0,04
12	0,19	0	0,03	1,96	1,81	0	0,52	0	0,20	0,63	0	0,34
17	0,16	0	0,02	1,68	1,61	0	0,40	0	0,16	0,42	0	0,17

Hiernach scheint die Sumpfgasgärung bei 66° nicht mehr stattzufinden. Bei 52° ist in den geimpften Gefäfsen die Gasentwicklung viel gröfser als in den sterilisierten.

Weitere Verss. betrafen die Frage, ob der Mist während der Sumpfgasgärung freien N verliert. In den aufgefangenen Gasen fand sich niemals freier N. Offenbar findet eine Zersetzung des W. statt, indem dasselbe dem Kohlenstoff Sauerstoff und dem Stickstoff Wasserstoff liefert. Das W. spielt dieselbe Rolle wie der Natronkalk bei der WILL-VARRENTRAPP'schen N-Bestimmung. Aller N der organischen Substanz, der sich bei der Gärung entwickelte, entwich als NH_3, und deshalb fand sich keine Spur im freien Zustande unter den flüchtigen Gärungsprodukten. (Ann. agronomiques **18**. 5; BIED. **21**. 735—41. Nov. 1892.) SACHSSE.

P. Wagner, *Düngungsfragen*. Vf. berichtet über vergleichende Düngungsverss. auf Mineralböden in Vegetationsgefäfsen mit Rohphosphat, Thomasschlacke und Superphosphat. Nach den Ergebnissen wird vor dem Ankauf der Rohphosphate für gewöhnliche Böden gewarnt, da die Phosphorsäure derselben wegen ihrer äufserst langsamen Wirkung sich am teuersten stellt. Auf die Frage, ob die Thomasschlacke

überall zu verwenden und von Superphosphat ganz abzusehen sei, solange 200 kg Thomasschlacke nicht mehr kosten als 100 kg Superphosphat, weist Vf. auf die verschiedene Wirkung beider Düngemittel hin, die dem Superphosphat überall da einen Platz sichern, wo es sich um schnelle Wirkung, hochintensive Kulturen, Pflanzen mit kurzer Vegetationsdauer und starkem P_2O_5-Bedürfnis etc. handelt. Vf. macht aufserdem Vorschläge zu Felddüngungsverss. und warnt vor dem Ankauf geringwertiger Düngemittel, die mit hochtönenden Namen angepriesen werden. (Deutsche landw. Presse 1892. 254. 268. 281; Bied. **21**. 741—43. Nov. 1892.) Sachsse.

Etienne Jentys, *Bildung und Verlust an Ammoniak bei der Fäulnis tierischer Entleerungen.* Während der Fäulnis fester tierischer Exkremente bei mittlerer Temperatur tritt nur ein ganz minimaler N-Verlust ein. So wurden z. B. folgende Mengen NH_3 entwickelt:

Versuchsdauer	N pro 100 g Kot	N pro 100% Anfangsstickstoff
15 Tage	0,0021 g	0,47%
20 Tage	0,0025 g	0,57%
33 Tage	0,0021 g	0,48%.

Die am Ende des Vers. mit Magnesia destillierten Rückstände gaben noch folgendes NH_3, das an die sauren Gärungsprodukte gebunden gewesen war:

Versuchsdauer	N pro 100 g Kot	N pro 100% Anfangsstickstoff
20 Tage	0,0055 g	1,24%
33 Tage	0,0062 g	1,41%.

Bei der Fäulnis unter Abschluſs der Luft wurde kein NH_3 entwickelt, dagegen bildeten sich mehr Substanzen, die, mit MgO destilliert, NH_3 entwickelten. Wesentlich anders findet die Zers. der Exkremente statt, wenn dieselben mit Harn vermischt sind. In diesem Falle findet ein erheblich gröfserer N-Verlust statt, indem z. B. bei einem 45 Tage fortgesetzten Vers. pro 100 g frischen Pferdemistes 0,0453 g Ammoniakstickstoff oder 6,25% des Gesamtstickstoffs gefunden wurde. (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1891; Bied. **21**. 745—47. Nov. 1892.) Sachsse.

P. P. Dehérain, *Die Phosphorsäure im Boden.* Wenn nach dem Phosphorsäuregehalte einer Bodenprobe die Fruchtbarkeit beurteilt werden soll, so geht man nach dem Vf. sicherer, wenn man nicht nur die gesamte P_2O_5, sondern auch die in Essigsäure lösliche ermitelt. Bodenproben von Versuchsfeldern, wo Superphosphate erfolglos geblieben waren, gaben an Essigsäure beträchtliche Mengen P_2O_5 ab, erschöpfter Boden dagegen nur Spuren. Soll mit Superphosphat gedüngt werden, so würde sich dessen Wirkung im voraus bemessen lassen, wenn die in Essigsäure l. Phosphorsäure des Bodens ermittelt worden ist. Da von der in Essigsäure unl. P_2O_5 anzunehmen ist, daſs sie an Sesquioxyde gebunden ist, so wird die Stallmistdüngung infolge ihres Gehaltes an Kalium- u. Ammoniumcarbonat die Sesquioxydphosphate in Monoxydphosphate umwandeln können, oder die Phosphorsäure der Monoxyde wird verhindert werden, sich an Sesquioxyde zu binden. Ein Boden, der mit Superphosphat gedüngt gewesen ist und erschöpft erscheint, wird nach Düngung mit Stallmist vielleicht wieder mehr assimilierbare, in Essigsäure l. P_2O_5 enthalten. Die in schwachen Säuren unl. P_2O_5 ist nicht schlechthin als nicht assimilierbar zu bezeichnen, sondern erfahrungsmäſsig nur für Weizen, Klee, Rüben u. a. unzugänglich. Hafer verhält sich anders gegen die Sesquioxydphosphate, wie Vf. aus einem Düngungsversuch schlieſst. Bei diesem lieferte nämlich 1 ha ungedüngter oder erschöpfter Boden nnr einige Meterzentner Hafer weniger als der immer gedüngt gebliebene Boden, und Superphosphat vermochte den Ertrag an Hafer auf dem bisher ungedüngten Boden nicht wesentlich zu steigern. Die Wurzeln der Kulturpflanzen sind

nicht alle gleichfähig, Phosphate aufzulösen, was von ihren Wurzelausscheidungen abhängt. (Ann. agronomiques **17**. 445—54; Bied. **21**. 728—29. Nov. 1892.) SACHSSE.

Br. Tacke, *Die pflanzenschädlichen Stoffe im Moorboden.* Die durch Aufbringen von Untergrundsand bei Anlage von RIMPAU'schen Moordammkulturen häufig eintretende Vergiftung der Pflanzen wird durch Schwefeleisen verursacht, das in den tieferen Schichten durch Reduktionsvorgänge entstanden, an der Luft in Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul übergeht. Für den qualitativen Nachweis dieser pflanzenschädigenden Stoffe wird die sehr empfindliche Probe des Auftretens von schwefliger Säure beim Glühen, sowie die Rk. mit Ferricyankalium auf Eisenoxydul benutzt. Hierzu rührt man eine kleine Probe des betreffenden Materials mit wenig rotem Blutlaugensalz und etwas W. an und läfst einige Zeit stehn. Das Auftreten der blauen Färbung zeigt die Gegenwart von Oxydul an. Da Schwefelsäure und Ferrosulfat in W. l. sind, so können sie im wss. Auszuge leicht nachgewiesen werden. Ziemlich häufig wurde nun das Auftreten der Eisenoxydulreaktion beobachtet, ohne dafs Schwefeleisen oder in W. l. FeO oder Schwefelsäure nachweisbar war. An solchen Stellen ist das Oxydul wahrscheinlich an P_2O_5 gebunden. In reinem W. ist das Ferrophosphat unl., es zersetzt sich aber mit der wss. Lsg. des Blutlaugensalzes. Vf. macht in dieser Beziehung auf das Vorkommen von Vivianit in manchen Moorlagern aufmerksam. (Mitteilung des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Deutschen Reiche **10**. 46. Bied. **21**. 729—31. November 1892.) SACHSSE.

P. Pichard, *Der Einfluſs des Verhältnisses von Thon zu Stickstoff im unbestandenen Ackerboden auf die Fixierung von Stickstoff.* Aus Verss. mit Bodengemischen, die einen Zusatz von organischem Stickstoff in Form von Baumwollsaatmehl erhalten hatten, zieht Vf. den Schluſs auf einen günstigen Einfluſs des Thones auf die Fixierung von Stickstoff. Der Einfluſs macht sich entweder direkt als Gewinn, oder indirekt dadurch bemerkbar, daſs die Verluste mit steigendem Thongehalte geringer werden. Zusatz von Gips wirkt in ähnlicher Weise, der Ersatz von Gips durch Kalk verstärkt sichtlich den Verlust. (Ann. agronomiques **18**. 108—19; Bied. **21**. 731—34. November 1892.) SACHSSE.

Liebscher, *Bekämpfung der Kartoffelkrankheit durch Kupfervitriol-Kalkmischung und durch Kupfervitriol-Specksteinpulver* (vgl. PETERMANN **92**. II. 123). Die während der letzten Wochen schon auf dem Felde sichtbare Schädigung durch die Kupferpräparate spricht sich auch in der Knollenernte bei allen den Vers. unterworfenen Sorten sehr deutlich aus und ist sehr bedeutend. Vf. wird daher zwar nicht unterlassen, in dem kommenden Jahre die Vers. wenigstens mit der Bordelaiser Brühe zu wiederholen, wenn die Krankheit sich an den Blättern zeigt, möchte aber doch von einer allgemeinen Anwendung der Kupferpräparate abraten. Mit den günstigen Resultaten der Anwendung der Kupferpräparate anderer Versuchsansteller lassen sich die Ergebnisse der Verss. des Vf. vereinigen, wenn man annimmt, daſs die Kupfersalze auf die Phytospora infestans vernichtend wirken, wenn sie zufällig im richtigrn Moment angewandt werden, und daſs sie aufserdem schädigend auf die Kartoffelpflanzen wirken, wenn sie in trockner Zeit lange an den Blättern haften, daſs sie aber weder die eine, noch die andere Wirkung äufsern, wenn sie bald nach der Anwendung durch Regen von den Blättern abgespült werden. (JLw. **40**. 290—92. 9/11.) SACHSSE.

M. Maerker, *Phosphorsäuredüngung der Zuckerrüben.* Die vom Vf. mitgeteilten Verss. geben keine Veranlassung, den für die Zuckerrüben bisher fast allgemein gegebenen extrem grofsen Phosphorsäuremengen einen spezifisch günstigen Einfluſs auf den fabrikativen Wert der Zuckerrüben zuzusprechen. Es versteht sich von selbst, daſs man der Zuckerrübe so viel Phosphorsäure in der Düngung geben muſs, als sie zur Erzielung der höchsten Ernten gebraucht, und es kann deshalb zu einer vollständigen Unterlassung der Phosphorsäuredüngung für die Zuckerrüben in keiner

Weise geraten werden. Dagegen dürfte eine Einschränkung der Gabe auf die Hälfte der jetzt üblichen, so daſs an Stelle von 36—40 Pfd. pro Morgen in Zukunft nur 18—20 Pfd. pro Morgen dargereicht werden, zulässig erscheinen. Die starke Phosphorsäuredüngung hat bei mehreren der angestellten Verss. die erste Entwicklung u. den Aufgang der Rüben günstig beeinfluſst, aber es ist wahrscheinlich, daſs diese Wirkung nicht physiologischer Natur ist, sondern darauf beruht, daſs die l. Phosphorsäure die mechanische Beschaffenheit der Ackererde, die durch starke Chilesalpetergaben in ungünstiger Weise beeinfluſst wird, verbessert. Bei den Verss. wurde mehrfach beobachtet, daſs der Boden der mit Phosphorsäure gedüngten Hälften der benutzten Breiten in einem deutlich mechanisch besseren Zustande war. Die Krustenbildung, zu welcher der Boden bei einer starken Chilesalpeterdüngung so leicht neigt, trat vorwiegend nur auf der ohne Phosphorsäure gedüngten Hälfte der Breiten auf, weshalb auch ausgesprochen wurde, daſs man die Phosphorsäure aus mechanischen Rücksichten nicht entbehren könne. Auch Wegner hat diese Beobachtung gemacht, denn derselbe führt an, daſs die ohne Phosphorsäure gedüngte Hälfte der Breiten im Frühjahre nach jedem stärkeren Regen völlig „abgebunden“ gewesen sei.

Worauf dieser mechanische Einfluſs beruht, ist fraglich, ob es der Gipsgehalt der Superphosphate, ob die l., bei ihrer Absorption gewisse mechanische Veränderungen hervorrufende Phosphorsäure die Ursache ist, kann nicht entschieden werden, jedenfalls kann aber der ungünstige mechanische Zustand einen ungünstigen Einfluſs auf die erste Entwicklung der Rüben gehabt haben. Hiermit im Zusammenhange steht, daſs die mit Phosphorsäure gedüngten Rüben vielerorts, wenn auch nicht überall, eine schnellere Entwicklung in der Jugend erfahren haben. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf dem mechanischen Zustande des Bodens bei der einseitigen starken Chilesalpeterdüngung, denn diese verzögert den Aufgang und die erste Entwicklung der Rüben nicht infolge besonderer physiologischer Verhältnisse, sondern man kann an den jungen Pflänzchen sehen, wie schwierig es ihnen wird, die harte Bodenschicht zu durchbrechen und sich in dem zusammengeflossenen Boden auszudehnen. Vf. möchte deshalb auch nicht unbedingt glauben, daſs die treibende Wirkung der Phosphorsäure, wie er diese Erscheinung bisher genannt hat, auf einer wirklichen Vegetationsbeschleunigung durch die physiologische Wirkung der Phosphorsäure beruht, sondern meint, daſs es sich um ein Zurückhalten der mit starken N-Düngungen, aber ohne P_2O_5-Düngung gebliebenen Rüben durch die schlechte mechanische Beschaffenheit des Bodens handelt.

Es ist wahrscheinlich, daſs die unl. Formen der Phosphorsäure diesen günstigen Einfluſs nicht in gleichem Maſse wie die l. ausüben. Die Superphosphate sind indes ein zweifellos teures Mittel der mechanischen Bodenverbesserung, u. es ist zunächst zu versuchen, ob man dasselbe nicht auf billigere Weise erreichen kann. Da der Schaden der in einer Portion kurz vor der Bestellung gegebenen groſsen Chilesalpetergaben über allen Zweifel erhaben ist, muſs man es zunächst versuchen, ob man mit einer Teilung der Chilesalpetergabe die mechanische Verschlechterung der Ackererde vermeiden kann, ohne die Qualität der Rübe zu schädigen. Es ist ferner zu versuchen, ob unter diesen Verhältnissen die Anwendung der Phosphorsäure noch den treibenden Einfluſs auf die erste Entwicklung der Zuckerrübe ausübt. Es ist wahrscheinlich, daſs man bei dieser Anwendung des Chilesalpeters mit geringeren Schwierigkeiten zu kämpfen hat, als bei der jetzt üblichen einmaligen Gabe, welche jedenfalls ein Notbehelf ist. (NZRb. **29**. 217—26. 9/11. 92.) Sachsse.

Th. Schlösing, *Einfluſs der Verteilung des Düngers auf dessen Ausnutzung.* Die vorliegende Mitteilung enthält zunächst die Angaben über die Anordnung der Verss. Zu denselben diente ein sehr armer Sandboden, dem wegen seiner Armut an Carbonaten 25‰ kohlensaurer Kalk beigemischt wurde. Derselbe wurde in ge-

mauerte Kästen gebracht, die 1,2 m breit und 1,75 m lang waren. Die Höhe der Bodenschicht betrug 0,35 m. Jeder Kasten erhielt:

84,4 g	Kaliumsulfat	entsprechend	400 kg	pro	Hektar
127,0 g	Chilesalpeter	„	600 „	„	„
127,0 g	Superphosphat	„	600 „	„	„
50 g	Bittersalz	„	240 „	„	„

Um eine möglichst vollkommene Verteilung dieser Düngung zu erhalten, wurden die genannten Salze in 56 l W. gelöst. Dann wurde die ganze Erde in 14 gleiche Teile geteilt, jeder Teil auf einer undurchlässigen Unterlage ausgebreitet und mit 4 l Lsg. vermischt. Dieses Verf. konnte die mechanische Beschaffenheit der Erde beeinflussen, um daher möglichst gleiche Bedingungen herzustellen, wurde die Erde des zweiten Kastens in derselben Weise mit 56 l destilliertem W. behandelt. In diesem Kasten sollte dieselbe Düngung möglichst ungleichmäfsig untergebracht werden. Zu diesem Zwecke wurden in die geebnete Erde desselben der Länge nach acht Furchen gezogen, die somit bei einer Breite des Kastens von 1,2 m einen Abstand von 15 cm von einander hatten. In jede dieser Furchen wurde $^1/_8$ des Düngers gebracht und dann die Furchen geschlossen.

Chilesalpeter, Kaliumsulfat und Superphosphat stellen drei verschiedene Düngertypen dar. Chilesalpeter ist l. und wandert. Kali wird zum Teil absorbiert, zum Teil bleibt es gelöst, nach den vorhandenen Verhältnissen glaubt Vf., dafs sehr viel Kali gelöst geblieben ist. Die Phosphorsäure konnte dagegen einer vollständigen Fällung nicht entgehen, namentlich nicht in dem Kasten mit der gut gemischten Erde, während in dem anderen Kasten hierzu etwas längere Zeit notwendig war, weil die Phosphorsäure sich erst um ihre ursprüngliche Lagerstelle verbreiten mufste, um ihre Absorptionsmittel zu finden. Von den angewandten Düngern waren daher in Bezug auf Phosphorsäure die gröfsten Unterschiede zu erwarten.

In jedem Kasten wurden Weizen, Kartoffeln, Rüben, Bohnen und Erbsen kultiviert. Beschädigungen durch Vögel wurden durch Käfige von Eisendraht ferngehalten. Die nötige Feuchtigkeit wurde durch Begiefsen mit destilliertem W. erhalten. Die Rüben litten an Beschädigung durch Insekten und Pilze und gingen zu Grunde, die übrigen Kulturen gediehen gut. In dem Kasten 2 (also dem Kasten mit ungleicher Düngerverteilung) schien die Vegetation mehr entwickelt, aber die Reife trat auch später ein, trotz dieser Ungleichheiten wurden indes die entsprechenden Pflanzen beider Kästen an demselben Tage geerntet. Die vorhandenen Unterschiede deuteten bestimmt auf eine Überlegenheit der Pflanzen in dem Kasten 2 und folglich auf eine bessere Düngerausnutzung, u. diese Erwartung wurde auch durch die nähere Unters. der Pflanzen bestätigt.

Zunächst waren die Erntegewichte in dem Kasten 2 höher als in 1, namentlich bei Weizen, Bohnen und Kartoffeln. Bei dem Weizen war im Kasten 1 die Ernte um 6,3%, bei den Bohnen um 29,3%, bei den Kartoffeln um 26% höher als im Kasten 1. Noch gröfser waren die Unterschiede in der Phosphorsäureaufnahme und in der des Kalis und Stickstoffs. Alle Resultate deuteten darauf hin, dafs in der vorhandenen Erde und unter den Bedingungen des Vers. der in den Furchen eingebrachte Dünger besser ausgenutzt worden war, als der der Erde innig beigemischte Dünger. Wie weit sich in dem Kasten 2 das Nitrat u. das Kali ausgebreitet haben, ist unbekannt, von der Phosphorsäure läfst sich aber bei dem Reichtume der Erde an Eisenoxyd annehmen, dafs dieselbe von den Furchen aus sich nur wenig verbreitet hat. Das Verhältnis zwischen den Wurzeln und der Phosphorsäure war daher in jedem Kasten ein anderes. In dem ersten Kasten fanden alle Wurzeln Phosphorsäure, haben davon aber nur wenig aufgenommen, in dem zweiten Kasten trafen nur wenige Wurzeln auf phosphorsäurehaltige Bodenschichten, haben aber diese stark aus-

genutzt. Es scheint also, als ob die kleinen, den Wurzeln überall erreichbaren Mengen nicht so stark ausnutzbar waren, wie die grofsen Mengen, die nur von einigen Wurzeln erreicht werden konnten.

Diese Verhältnisse werden natürlich nicht überall dieselben sein, und es mufs den Praktikern überlassen bleiben, die richtige Verteilung des Düngers für ihren Boden zu finden. (Cr. **115**. 698—703. [7/11.*] 768—71. [14/11.*] 92.) SACHSSE.

A. Schlicht, *Die Beurteilung der Rapskuchen nach ihrem Senfölgehalte.* Nachdem Vf. durch eine früher (**92**. I. 721) mitgeteilte Methode die Möglichkeit bewiesen hat, Senföl bei Gegenwart von W. genau zu bestimmen, war zunächst zu ermitteln, ob eine quantitative Senfölbestimmung auch dann möglich ist, wenn das Senföl dest. werden mufs. Zu den Dest. benutzte Vf. einen kleinen, sehr einfachen Apparat, der, wie die Verss. zeigten, seinen Zweck vollständig erfüllt. Es erübrigte hiernach nur noch, die günstigsten Bedingungen für die vollständige Entwickelung des Senföls aus dem im Senf und auch in anderen Cruciferensamen enthaltenen myronsauren Kali zu erforschen. Auf Grund seiner Befunde schlägt Vf. den folgenden Weg zur *Bestimmung des Senföls in Futtermitteln* vor: 25 g der zu untersuchenden, grob gepulverten Substanz werden in einem Kochkolben von 750 ccm Inhalt mit 300 ccm W., das 0,5 g Weinsäure enthält, eine Nacht digeriert. Von der Fl. wird ohne Kühlung möglichst viel in alkal. Permanganatlsg. (vgl. **92**. I. 721) hineindestilliert und aus dieser die Schwefelsäure als Ba-Sulfat gefällt, aus dessen Menge dann der Senfölgehalt berechnet wird. Der Weinsäurezusatz hat den Zweck, das myronsaure Kali vollständiger zu l. und dadurch der Einw. des Myrosins besser zugänglich zu machen. Die vollständigere Lsg. dürfte dadurch bedingt sein, dafs sich in dem weinsäurehaltigen W. wohl der wirksame Bestandteil des Myrosins, nicht aber die grofse Menge von Eiweifs l., und dafs infolge dessen, diese Lsg. nicht so schleimig ist und daher das Gewebe der Samen leichter und vollständiger durchdringen kann.

Für die Festsetzung eines unbedenklich zulässen Senfölgehaltes sind natürlich praktische Erfahrungen beim Füttern von Rapskuchen von bekanntem Senfölgehalte erforderlich. Einen Anhalt für die Beurteilung der Rapskuchen nach ihrem Senfölgehalte erhält man jedoch auch durch Zusammenstellung der bei diesen Bestimmungen erhaltenen Resultate. Deshalb und um gleichzeitig einen Beitrag zu geben für die bekannte Thatsache, dafs auch bei Rapskuchen, bei denen durch die mikr. Prüfung die Abwesenheit von Senfsamen konstatiert werden konnte, der Senfölgehalt mitunter ein recht bedeutender ist, teilt Vf. die Ergebnisse mit von den Unterss. die an zur Prüfung eingeschickten Proben angestellt wurden. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dafs stets dann, wenn die chemische Analyse einen beträchtlichen Gehalt an Senföl ergab, auch beim Digerieren des Rapskuchens mit W. ein deutlicher Senfölgeruch auftrat. Auch wird durch diese Unterss. wiederum bestätigt, dafs bei einem grofsen Senfölgehalte des Rapskuchens, dieser nicht unbedingt mit Senfsamen verunreinigt zu sein braucht. Dem Landwirte, der Rapskuchen als Viehfutter verwenden will, dürfte es daher gleichgültig sein, ob das beim Einweichen des Rapskuchens sich bildende Senföl dem Rapskuchen oder dessen Verunreinigungen entstammt. Bisher ist es dem Landwirte nur dann möglich, einen stark senfölbildenden Rapskuchen zurückzuweisen, wenn derselbe mit Senf verfälscht ist, während bei einem reinen Rapskuchen der Gehalt an senfölbildender Substanz zur Zeit für dessen Qualität als Handelsware noch nicht mafsgebend ist. (LVSt. **41**. 176—90. Breslau. Vers.-Stat.) SACHSSE.

H. Weiske, *Der Einfluſs des vermehrten oder verminderten Futterkonsums, sowie der dem Futter beigegebenen Salze auf die Verdauung und Resorption der Nährstoffe.* Bei früheren Verss. über den Einfluſs, den die Beigabe verschiedener Salze zum Futter auf das Körpergewicht und die Zus. der Knochen und Zähne ausübt, hatte sich als

Resultat ergeben, daſs bei ausschlieſslicher Haferfütterung eine Beigabe von saurem phosphorsaurem Natrium und von zitronensaurem Natrium nachteilig einwirkt, ja daſs sogar Hafer allein, ohne jede Beigabe, für junge Kaninchen kein geeignetes Futter ist. Dagegen entwickelten sich die Tiere bei Fütterung mit Hafer unter gleichzeitiger Verabreichung von Wiesenheu oder von kohlensaurem Calcium nach jeder Richtung vollständig normal, und bei Aufnahme von Hafer und Heu rief selbst eine anhaltende Beigabe von saurem Na-Phosphat keine nachteiligen Folgen hervor. Es erschien nun von Interesse, bei den betreffenden mit oder ohne Beigabe von verschiedenen Salzen ernährten Versuchstieren das Verdauungs- und Resorptionsvermögen für das Futter (Hafer) festzustellen. Vergleicht man die Verdauungskoeffizienten, welche in den verschiedenen Verss. bei Fütterung von Hafer an Kaninchen ohne jede Beigabe erhalten worden waren, so gelangt man zu folgendem Ergebnis:

Aufnahme von	Trocken-substanz %	Organ. Substanz %	Protein %	Äther-extrakt %	Rohfaser %	N-freier Extrakt %	Asche %
93,5 gtr. Hafer	63,3	64,3	66,8	93,6	19,6	67,9	29,2
84,5 „ „	76,2	77,0	81,3	94,7	10,4	84,2	50,2
52,0 „ „	81,6	82,3	92,6	93,1	34,7	86,5	59,9

Thatsächlich steht also die Gröſse der gefundenen Hafer-Verdauungskoeffizienten (exkl. Ätherextrakt) im umgekehrten Verhältnisse zur Menge des aufgenommenen Futters, so daſs also bei dem gröſsten Futterkonsum die niedrigste und bei der geringsten Aufnahme von Nahrung die gröſste Ausnutzung derselben stattfindet, während bei Verzehr mittlerer Mengen die Verdauungskoeffizienten zwischen dem Minimum und Maximum liegen. (LVSt. **41**. 145—64. Breslau. Tierchem. Inst.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus VII.* (Vgl. **90**. I. 568; II. 492 und 832; **91**. II. 558; **92**. II. 257 und 258.) 16. *Der Isomorphismus der Ferrate mit den Sulfaten, Seleniaten etc.* Da die Krystalle des Kaliumferrats nur in mkr. Kleinheit bekannt sind, wählte der Vf. die Methode des Isomorphienachweises mittels farbiger Mischung (wozu sich das dunkelrote Salz K_2FeO_4 besonders gut eignet), um zu entscheiden, ob die Ferrate nach ihren morphologischen Eigenschaften zu der groſsen isomorphen Gruppe der Sulfate, Chromate etc gehören oder zu den abweichenden Telluraten und Uranaten. Es gelang, Mischlingskrystalle mit K_2SO_4, K_2SeO_4, K_2CrO_4, sowie, wenn auch weniger leicht, mit K_2WO_4 u. K_2MoO_4 herzustellen, während dies dem Tellurat gegenüber miſslang, so daſs also die Zugehörigkeit der Ferrate zu der ersteren Gruppe erwiesen ist.

17. *Der Isomorphismus der Tellurate mit den Osmiaten.* Die Unterss. ergaben die Mischfähigkeit zwischen dem Kaliumosmiat und dem Kaliumtellurat. Nun wird aber das Osmiat als mit 2 Teilen W., das Tellurat als mit 5 Teilen W. zusammengesetzt angegeben, ein Widerspruch, der sich nach dem Vf. und seinen Wasserbestimmungen dadurch löst, daſs vom Tellurat zweierlei Krystalle gebildet werden; schwach doppeltbrechende mit 5 Teilen W. und stark doppeltbrechende mit 2 Teilen W.; die letzteren sind mit dem Osmiat isomorph. Auch der Gegenversuch gelang, d. h. es wurde die Unmöglichkeit nachgewiesen, das Osmiat mit dem Sulfat zu mischen. Die Unterss. der *Rutheniate* ergab für dieselben eine ganz isolierte Stellung: sie sind weder mit den Sulfaten etc., noch mit den Telluraten isomorph. Endlich

wurden Mischlingsverss., aber vergebliche, angestellt mit $K_2R^{VI}O_4$ einerseits u. *kupfersaurem Kalium, thalliumsaurem Kalium* und *wismutsaurem Kalium* andererseits.

18. *Der Isomorphismus der Sulfate, Seleniate, Chromate und Manganate.* (Vgl. **91**. II. 559.) a. *Ammoniumchromat.* Der Vf. weist darauf hin, dafs die von ihm schon angedeutete isolierte Stellung des $(NH_4)_2CrO_4$ durch MUTHMANN's, von WYROUBOFF bestätigten Nachweis eines monoklinen Krystallsystems für das genannte Salz (vgl. **90**. II. 688) eine einfache Erklärung gefunden habe. Gegen WYROUBOFF's Vers., einen Zuhammenhang zwischen dem Salze u. dem Na_2SO_4 durch Veränderung des Axensystems nachzuweisen, verwahrt er sich, denn „man thut gut, wenn die Ähnlichkeit der Krystalle nicht sehr frappant und jedem sofort auffallend ist, das weitere Suchen nach einer Winkelanalogie und das Umändern der Axenverhältnisse einfach bleiben zu lassen und beide Körper als krystallographisch unabhängig zu betrachten." Auch die von WYROUBOFF beigezogene Erscheinung, dafs das Ammoniumchromat in einer konz. Lsg. des Sulfats fortwächst unter bestimmter Orientierung der Flächen des letzteren Salzes, ist ihm kein Beweis für morphologischen Zusammenhang, indem er auf die vielen Fälle gesetzmäfsiger Verwachsung chemisch und morphologisch grundverschiedener Körper hinweist. — Die Zusammenstellung der drei Ammoniumsalze in der folgenden Übersicht ergiebt eine grofse Formenanalogie; die Dreizahl von Salzen bildet eine selbstständige Gruppe, die mit dem Kaliumsulfat u. seinen vielen Verwandten keinen anderen Bezug zeigt, als den der Isodimorphie:

Formel	a : b : c	ab	Beobachter:
$(NH_4)_2CrO_4$	1,815 : 1 : 1,222	77° 41′	MUTHMANN
$(NH_4)_2SeO_4$	1,758 : 1 : 1,206	77° 15′	TOPSOE
$(NH_4)_2MoO_4$	1,757 : 1 : 1,206	80° 7′	MARIGNAC.

b. *Die Sulfowolframate und Sulfomolybdate des Kaliums und Ammoniums.* Wie die folgende Tabelle zeigt, stehen die genannten Sulfosalze in engem morphologischen Bezug, wie denn auch Mischungen von ihnen hergestellt werden können.

Formel	a : b : c	Beobachter:
K_2WS_4	0,7495 : 1 : 0,5665	KALKOWSKY
$(NH_4)_2WS_4$	0,7783 : 1 : 0,5675	VATER
$(NH_4)_2MoS_4$	0,7845 : 1 : 0,5692	HAUSHOFER.

Es lag der Gedanke nahe, dafs diese Sulfosalze mit den entsprechenden Oxysalzen isomorph oder doch isodimorph sein könnten, doch ergaben alle dahin zielenden Mischungsversuche negative Resultate. Da nun zwischen den extremen Oxysalzen und den Sulfosalzen intermediäre Oxysulfosalze bekannt sind, nämlich:

K_2WO_4 K_2WO_3S $K_2WO_2S_2$ K_2WOS_3 K_2WS_4 und
K_2MoO_4 K_2MoO_3S $K_2MoO_2S_2$ K_2MoOS_3 K_2MoS_4,

so sind dies chemische Verbb. mit konstantem Verhältnis zwischen S und O, aber keine Glieder einer isomorphen Reihe.

19. *Die Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid.* (Vgl. **92**. II. 258.) Während der Vf. mit anderen annahm, dafs bei der „anomalen Mischung" von Salmiak mit Eisenchlorid der sich beimischende Körper ein Doppelsalz, $4NH_4Cl.Fe_2Cl_6.2H_2O$, sei, hat ROOZEBOOM (**92**. II. 698) bewisen, dafs es vielmehr das Hydrat, $Fe_2Cl_6.7H_2O$, ist, wodurch nach dem Vf. sich die Doppelbrechung und der Pleochroismus der Mischlingswürfel leicht erklären läfst, da das Hydrat an sich doppelbrechend und pleochroitisch ist. ROOZEBOOM selbst hatte die Einlagerung einer tesseralen Modifikation des Hydrats angenommen und die optischen Anomalien auf Spannungen zurückgeführt. Auch R. BRAUNS bekennt sich, wie eine Nachschrift angiebt, zu der Annahme der Einlagerung anisotroper Teilchen. (ZP. **10**. 529—57.) NIES.

H. N. Warren, *Die künstliche Darstellung von Mineralsulfiden.* Duch Erhitzen einiger Oxyde mit Rhodankalium wurden Sulfide erhalten, die den natürlichen vollständig gleichen. Glätte giebt mit KCNS geschmolzen Bleiglanz, mit deutlicher Spaltbarkeit. Eisenoxyd giebt bei Rotglut Pyrit, bei höherer Temperatur die Verb. Fe_2S_3. Schwarzes Manganoxyd giebt, mit viel KCNS auf helle Rotglut erhitzt, Pyrolusit (?). SnO_2 und Sb_2O_3 geben bei hoher Temperatur die gewöhnlichen Sulfide, bei niederer Temperatur goldgelbe Sulfide. Zinkoxyd giebt ein Prod., welches der Zinkblende kaum ähnlich ist, wohl aber dem käuflichen Farbstoff. (ChN. **66**. 287. 9/12. 92. Liverpool.) BODLÄNDER.

K. von Chrustschoff, *Über zwei neue Mineralsynthesen.* Zur Erhitzung von wss. Lsg. unter Druck bis auf Rotglut wurde ein Platintiegel in einen Gufsstahlblock eingelassen, mit einem Platindeckel bedeckt und dieser mittels einer gufsstählernen Kappe und einer Schraube fest aufgepreſst. Es wurde in einem Versuch ein Gemisch von gelatinöser Kieselsäure, gelatinöser Thonerde und gelatinösem Zirkonhydroxyd 6 Tage anfänglich mit einem einfachen, später allmählich steigend mit einem zwölffachen Bunsenbrenner erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich, daſs das W. einen starken Druck ausgeübt haben muſs, aber schlieſslich entwichen war. Es wurden neben amorphen Teilen, die durch Schlämmen entfernt werden konnten, kleine hexagonale Tafeln aufgefunden, die schwache Doppelbrechung zeigten und parallel zu einer Kante auslöschten. Die Zus. der Krystalle war:

	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	H_2O	D
Prozente	53,65	23,76	14,54	7,86	2,87
Mol.-Verh.	0,894	0,233	0,119	0,437	

Ein analog zusammengesetztes Mineral ist nicht bekannt; man könnte dasselbe als einen zirkonhaltigen Pyrophyllit bezeichnen.

Bei einem zweiten Versuch wurde durch Einschiebung einer Goldplatte der Verschluſs noch mehr gedichtet, der Tiegel mit gelatinöser Kieselsäure und gelatinösem Zirkonhydroxyd beschickt und 2 Stunden der Hitze eines 12-fachen Bunsenbrenners ausgesetzt. W. war nicht entwichen; in der klaren Fl. lag ein weiſser Nd., aus dem durch Behandlung mit konz. HF und HCl Krystalle von *Zirkon* isoliert wurden. Es wurden die folgenden Kombinationen beobachtet: 1. Pyramiden (111), 2. langprismatische Krystalle (111) und (110), 3. verzerrte kurzprismatische Krystalle, die nach der Haupt- oder einer Nebenaxe gestreckt waren (111) und (110), 4. Krystalle von porphyrischem Typus (111), (110), (100). Selten sind (111), (221), und die ditetragonale Pyramide. Die gröſste Länge der Krystalle war 0,18 mm. Die Zus. war SiO_2 32,84%, ZrO_2 67,17%; berechnet für $SiO_2.ZrO_2$ 32,97 und 67,03. D. = 4,4535. (BPt [3] **35**. 343—47.) BODLÄNDER.

A. Schmidt, *Daten zur genaueren Kenntnis einiger Mineralien der Pyroxengruppe. Mit 4 Tfln.* Den Gegenstand der Unters. bildeten acht verschiedene Varietäten von *Diopsid*, für welche die geometrischen Elemente unter Berücksichtigung gleicher Orientierung der Krystalle, wie diese die optische Unters. ergiebt, bestimmt wurden. Die eingehenden Messungen lieferten 41 Formen, darunter neun neue, und führten zu den in den Tabellen zusammengestellten Axenverhältnissen und optischen Elementen, die, soweit Analysen vorhanden sind, mit den betreffenden Werten an Fe, Mn und Al verglichen werden. Als allgemeines Gesetz ergiebt sich aus diesem Vergleich, daſs zwar die geometrischen Elemente vom Eisengehalt wenig abhängig sind, daſs dagegen die optischen Eigenschaften sich mit Änderung des Eisengehaltes im gleichen Sinne verändern, wie dies zuerst TSCHERMAK gezeigt hatte.

1. *Weiſser Diopsid*, Achmatowsk. — 2. *Diopsid*, Ala. — 3. *Weiſser Diopsid*, Zillerthal. — 4. *Grüner Diopsid*, Zillerthal. — 5. *Grüner Diopsid*, Achmatowsk. —

6. *Grüner Diopsid*, Nordmarken. — 7. *Gelber Augit*, Aranyer Berg. — 8. *Schwarzer Augit*, Aranyer Berg. Die beiden letztgenannten Pyroxene kamen nur zur krystallographischen Untersuchung, während die optische und chemische noch aussteht. Bei Nr. 3 konnten wegen der Kleinheit der Krystalle die optischen Eigenschaften nicht genügend untersucht werden, bei Nr. 4 verbot die Rauheit der Flächen genauere Winkelmessungen.

	FeO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	a : b : c	ac
1.	2,00	0,57	—	—	1,0909 : 1 ; 0,5899	74° 10′ 42″
2.	1,91	—	0,98	0,51	1,0895 : 1 : 0,5894	74° 15′ 47″
3.	3,29	—	0,15	0,25	1,0922 : 1 : 0,5887	74° 16′ 28″
4.	3,09	—	0,89	1,22	nicht bestimmt	nicht best.
5.	3,81	—	0,55	0,99	1,0951 : 1 : 0,5985	73° 31′ 8″
6.	17,34	0,21	0,76	0,17	1,0915 : 1 : 0,5848	74° 38′ 59″
7.	nicht bestimmt				1,0945 : 1 : 0,5918	74° 19′ 38″
8.	nicht bestimmt				1,0913 : 1 : 0,5875	74° 4′ 53″.

	c : cNa	$2E_aNa$	$2V_aNa$	βNa
1.	38° 34′	111° 51′	58° 45′	1,68861
2.	38° 49′	111° 55′	59° 18′	1,67506
3.	40° 18′	114° 32′	nicht bestimmt	
4.	39° 4′	111° 26′	58° 56′	1,67946
5.	39° 53′	112° 6′	59° 1′	1,68409
6.	45° 21′	120° 22′	60° 44′	1,71625.

(ZKr. **21**.1—55. 22/11. 92. Budapest.) NIES.

P. P. Heberdey, *Krystallisierte Schlacken von Raibl. Mit 4 Figg.* In der Schmelzhütte zu Kaltwasser bei Raibl kommen die aus dem Triasdolomit stammenden Bleiglanzerze zur Verhüttung, wobei sowohl beim Rösten, wie bei der sogen. Niederschlagsarbeit zum Teil krystallisierte Schlacken geliefert werden. 1. Das flüssige Röstgut zunächst bildet nach der Abkühlung in Blechgefäßen an deren Wandungen eine dichte Masse von der unter Nr. 1 verzeichneten Zus., die den Werten der Formel $22PbS.Pb_{76}Zn_{22}Fe_{14}Ca_{10}Mg_4Si_{88}O_{212}$ entspricht. Das Innere der Kuchen bildet einen Drusenraum, in welchem bis 1 cm lange, sehr fein nadelförmige Krystalle vorkommen, die seitlich von meßbaren Flächen begrenzt werden, während die Endigungen nicht scharf entwickelt sind. In Übereinstimmung mit der optischen Unters. weisen die Messungen auf ein rhombisches System mit a : b = 0,8592 : 1 hin. Der Brechungsexponent, durch die Methode der Totalreflexion bestimmt, ist ein sehr großer: 2,293, wofür der Grund in dem hohen Bleigehalt gefunden wird. Die Analyse (Nr. 2) ergiebt, daß in den Krystallen ein *Bleizinkchrysolith* der Formel $R^{II}_2SiO_4$ mit Pb : Zn : Mg : Fe = 10 : 7 : 2 : 1 vorliegt (unter Nr. 3 berechnet), wie denn auch der Säulenwinkel von 66° 45′ nahe dem des Monticellits (66° 27′) steht. Krystallographisch verwandt der Schlacke ist der Kentrolith von Chile, dessen ebenfalls rhombische Axenelemente von FLINK zu 0,633 : 1 : 0,898 bestimmt wurden; auch der Gehalt an SiO_2 und PbO ist für beide Substanzen fast der gleiche, aber DAMOUR bezieht den Kentrolith auf die Formel $PbO.MnO_2.SiO_2$ oder $2PbO.Mn_2O_3.2SiO_2$.

2. Ungleich komplizierter ist die Schlacke zusammengesetzt, die die Niederschlagsarbeit liefert. Auch hier liegen, aber viel seltener als in dem ersten Falle, in einer dichten Grundmasse Krystalle, und zwar von zweierlei Typus: säulenförmige, deren Messung auf ein hexagonales Krystallsystem hinweisen, während die optische Unters. ein rhombisches ergab, u. tafelförmige, treppenförmig aus einzelnen Lamellen aufgebaut, mit kleinen kubischen Krystallen in den Diagonalen, ganz an die bekannten Kochsalzkrystalle erinnernd. Die optische Unters. ergiebt auch hier ein rhombisches

System, und einzelne Winkel stehen in guter Übereinstimmung mit solchen am Chrysolith. Die Analyse der dichten Grundmasse ergab die Werte unter Nr. 4, die, wenn man von dem unl. Eisenoxydul ausgeht und dieses samt dem entsprechenden Anteil SiO_2 als einen Augit abzieht, die an Melilith erinnernde Formel $Pb_2Zn_{10}Mn_2Fe_6Ca_2Mg_2Si_{15}O_{39}.2Al_2SiO_5$ ergiebt, welcher Auffassung allerdings die Erwägung entgegen steht, dafs es bei der Löslichkeit der Thonerde naturgemäfser wäre, in der Verb. Blei- und Zinkaluminat vorauszusetzen. Ähnliche Resultate (Nr. 5) liefert die Unters. der säulenförmigen Krystalle (von den tafelförmigen lag nicht genügendes Material vor). Zieht man hier das unl. FeO samt einer entsprechenden Menge von SiO_2 als Augit ab, so ergiebt der Rest der Formel $Pb_2Zn_{20}Fe_9Mn_2Mg_2Si_{12}O_{59}.5Al_2SiO_5$ entsprechende Werte.

	SiO_2	PbO	ZnO	FeO	CaO	MgO	Pb	S	Kohle	Summe	D.
1.	7,52	59,15	6,77	3,62	1,86	0,55	16,17	2,50	1,00	99,14	7,063
2.	16,62	61,50	18,16	1,69	Spur	1,99	—	—	—	99,96	5,214
3.	16,83	62,57	17,05	1,68	—	1,87	—	—	—	100	—

	Kohle[1])	SiO_2[1])	FeO[1])	PbO	ZnO	MnO	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	Summe
4.	1,80	25,90	5,26	13,84	19,11	11,44	9,12	3,81	1,77	6,96	98,71
5.	1,12	24,51	4,98	6,94	33,42	3,50	13,04	—	1,70	10,25	99,46.

[1]) In HNO_3 unl.

3. *Thallium und Lithium haltender Dolomit von Raibl.* Ein grauer feinkörniger Dolomit vom Sebastianstollen ergab aufser 53,50% $CaCO_3$ u. 46,51% $MgCO_3$ Spuren von Fe, Tl und Li. Da die Lsg. einer gröfseren Menge Dolomit in Essigsäure sich frei von Tl erwies, während der Rückstand entsprechende Rk. zeigte, so wird geschlossen, dafs der gesamte Gehalt an Tl auf fein eingesprengten Magnet- oder Eisenkies entfällt. (ZKr. **21**. 56—73. 22/11. [9/7.] 92. Wien. Min. Mus. d. Univ.) NIES.

P. Pjatnitzky, *Über die Krystallform des Uranotils. Mit 19 Figg. auf einer Tafel.* Die bisher krystallographisch nur mangelhaft bekannte Spezies wird in drei Stufen, einer aus Schneeberg, zweien aus Joachimsthal, genauer untersucht, wobei ein triklines Axensystem mit 0,6257 : 1 : 0,5943; bc = 87° 41′; ac = 85° 18′; ab = 96° 31′ resultiert. Die optische Unters. ergab, dafs die Axe der gröfsten Elastizität nahe mit der krystallographischen c-Axe zusammenfällt. Hinsichtlich des *Uranophans*, dem man gewöhnlich den Uranotil als Varietät beirechnet, macht der Vf. darauf aufmerksam, dafs derselbe weit weniger gut untersucht ist, als der Uranotil, indem die Analysen der beiden Fundorte (Schlesien und Norwegen) unter einander abweichende Werte ergeben haben, und die krystallographischen Unterss. sich auch auf wenige Notizen beschränken. Er macht daher den Vorschlag, als gute Spezies den Uranotil zu betrachten, an den sich der Uranophan als ein (wahrscheinlich) „chemisch identisches, krystallographisch noch nicht untersuchtes Mineral" anzuschliefsen habe. (ZKr. **21**. 74—85. 22/11. [12/7.] 92. Wien. [Charkow] Min. Mus. d. Univ.) NIES.

K. Zimanyi, *Über den Azurit vom Lauriongebirge in Griechenland. Mit 4 Figg. auf einer Tafel.* Das Vorkommen wird an Reinheit der Kombinationen nur von dem von Chessy übertroffen und lieferte unter Zugrundelegung der SCHRAUF'schen Axenwerte 28 Formen, darunter drei neue. Begleitet wird die Kupferlasur von Malachit und ist einem Brauneisenerz durchsetzenden unreinen Ziegelerz aufgewachsen. (ZKr. **21**. 86—91. 22/11. 92. Budapest. Min. Inst. d. Polytechn.) NIES.

L. J. Igelström, *Friedelit aus der Sjögrube (Hausmannit-, Braunit- und Eisenerzgrube), Grythytte, Kirchspiel Oerebo.* GORGEU hat die Spezies zuerst (1884) nach einem Funde bei Aderville, Pyrenäen, aufgestellt; dann wurde sie von G. FLINK auf der Harstigsgrube, Schweden, entdeckt, und jetzt hat sie der Vf. in weit beträcht-

licherer Menge auf der Sjögrube gefunden. Als Gesellschafter des Friedelits treten an allen drei Fundorten Manganerze auf, denn auch in den Pyrenäen ist er nach STUER mit Pyrolusit, Dialogit und Rhodonit verknüpft. Die Analysen stimmen gut miteinander überein und beweisen die Verwandtschaft mit dem nur aus Schweden bekannten Pyrosmalith, in dem aber ein Teil des Mn durch Fe ersetzt ist. Nur selten finden sich sechsseitige Krystalle, nach A. E. NORDENSKJÖLD optisch einaxig, also hexagonal. Als Einschlüsse kommen mitunter sehr kleine, schwarze, metallglänzende, rhombische Krystalle vor, die einer näheren Unters. noch nicht unterworfen wurden. Äufserlich ist der Friedelit dem Rhodonit oft sehr ähnlich, aber als rasches Erkennungszeichen dient die Rk. auf Cl vermittels Kupferoxyds vor dem Lötrohr.

1. Aderville, GORGEU. — 2. Harstigsgrube, FLINK. — 3. Gelbrote oder fleischrote blätterige Massen, Sjögrube, wie die folgenden Nummern von IGELSTRÖM analysiert. — 4. Eine blassere Varietät von der Sjögrube, nach A. E. NORDENSKJÖLD ebenfalls hexagonal; a. der Gehalt an MnO wurde aus der Differenz bestimmt; b. dieselbe Analyse so umgerechnet, dafs das Chlor als an Mangan gebunden angenommen wurde.

	SiO_2	MnO	FeO	CaO	MgO	H_2O	Mn	Cl	Summe
1.	34,45	48,25	Spur	0,40	1,20	9,60	2,90	3,10	99,90
2.	34,66	42,48	4,08	0,53	2,27	8,47	3,13	4,04	99,66
3.	34,36	45,88	1,35	1,50	1,50	9,00	2,79	3,00	99,38
4a.	31,11	49,93	3,00	1,80	2,22	9,58	—	2,36	100
b.	31,11	48,09	3,00	1,80	2,22	9,58	1,84	2,36	100.

(ZKr. **21**. 92—95. 22/11. 92. Sunnemo. Schweden.) NIES.

A. Liversidge, *Über die Gegenwart von Magnetit in gewissen Mineralien oder Gesteinen.* Mit Hilfe eines schwachen Elektromagnets von 18 Unzen Tragfähigkeit, wurden die magnetischen Eigenschaften von Roteisenstein, Brauneisenstein, braunem Glaskopf, Limonit, Spateisenstein, Kraurit, Hornblendeschiefer, Spinell, Granat, Franklinit, Chromeisenstein, künstlichem Eisenoxyd, Bornit, Pyrit, Zinnsteinkonglomerat, Serpentin und Magnetkies geprüft. Nur das letztere Mineral ist magnetisch, von den anderen werden nur dann einzelne Teilchen durch den Magnet angezogen, wenn dieselben etwas Magneteisen enthalten. Im reinen Zustande sind die Mineralien u. Gesteine nicht magnetisch. (Transactions of the Australasian Association for the Advancement of Science, Hobart Meeting 1892; ChN. **66**. 283—84. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

B. Kosmann, *Der Kämmererit (Rhodochrom) von Tampadel bei Schweidnitz in Schlesien.* In dem Chromeisensteinlager am Schwarzen Berge bei Tampadel im Zobtengebirge fanden sich in Höhlungen des Gesteins dunkelviolette bis grünliche Krystalle von *Kämmererit*. Dieselben bilden teils Pyramiden mit dem Polkantenwinkel von 148° 16′, teils dicke, blättrige Tafeln. Begleitet werden die bis zu 6 mm grofsen Krystalle von Chlorit und Quarz. Eine Analyse des Vorkommens wurde nicht ausgeführt. Der Vf. knüpft aber an die von RAMMELSBERG aufgestellte Formel $Mg_5Al_2Si_3O_{14} + 4H_2O$ eine Reihe von Spekulationen über die Konstitution des Minerals, als deren Ergebnis er die Formel $\frac{3MgSiO_3}{[Mg(OH)_2]_3}Al_2O(OH)_4$ aufstellt, die einen Einblick in den Bildungsvorgang des Minerals aus Magnochromit gewähren soll. (BHZ. **51**. 453—55. 16/12. 92.) BODLÄNDER.

H. W. Turner, *Die Laven vom Mount Ingalls, Plumas County, Californien.* Der 2550 m hohe Berg, ein Ausläufer der Sierra Nevada, ist während der Tertiärperiode der Schauplatz mannigfaltiger Ausbrüche gewesen, die 1. *jüngeren Basalt*, meist dicht mit viel Pyroxen und etwas Olivin, 2. *Andesit*, gleichzeitig Augit und

Hornblende führend, meist nur in der Form einer Brekzie entwickelt, 3. *älteren Basalt* mit wenig Olivin und viel Magneteisen, endlich 4. *Rhyolith* geliefert haben. Letzterer ist wenig verbreitet, sicherlich älter als der Andesit, während die Lagerungsverhältnisse gegenüber dem älteren Basalt unklar sind. Beigegeben sind der Arbeit folgende zwei von W. F. HILLEBRAND ausgeführte Analysen der beiden *Basalte:* 1. ältererer, 2. jüngerer Basalt:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	SrO	BaO
1.	50,56	1,71	14,71	3,54	8,90	0,13	7,58	Spur[1])	0,25
2.	53,91	0,52	17,95	2,21	4,80	0,10	10,40	Spur	0,05

	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O[2])	H_2O[3])	P_2O_5	Summe
1.	4,07	2,10	2,94	Spur[1])	1,06	1,12	1,14	99,81
2.	5,52	1,34	2,90	Spur	0,20	0,20	0,21	100,31.

[1]) Undeutliche Spur. — [2]) Bei 100°. — [3]) Bei mehr als 100°.

(Sil. [3.] **44**. 455—59. 1/12. [9/9.] 92. Washington.) NIES.

G. H. Williams, *Die vulkanischen Gesteine des South Mountain in Pennsylvanien und Maryland. Mit einer Tafel und 7 Figg.* Die betr. Gesteine, über deren Verbreitung eine Kartenskizze Auskunft giebt, werden namentlich nach ihrer Beschaffenheit u. Mk. geschildert, um deren vulkanische Natur zu beweisen, die von früheren Beobachtern bestritten worden war. Bestimmt werden sie als *Rhyolithe*, und *Basalte*, trotz ihrem sehr hohen Alter: sie sind vermutlich noch älter, als ein mit ihnen verknüpfter Sandstein der unteren cambrischen Formation. Die Erklärung für die irrtümliche Auffassung der Gesteine als sedimentären Ursprungs findet der Vf. einmal in der Struktur vieler dieser „Laven", deren dünne Lagen leicht für Schichtung genommen werden können, sodann in dem Überwiegen metamorphischer Gesteine, deren extremste Glieder grünen Schiefern sedimentärer Entstehung so ähnlich sind, daſs erst durch die Beobachtung der Zwischenglieder der Zusammenhang mit dem eruptiven Material beweisbar ist. Diesem metamorphischen Prozesse widmet der Vf. besondere Aufmerksamkeit. Er besteht zunächst in der Herausbildung neuer Mineralien, aber unter Wahrung der massigen Struktur der Gesteine. Bei den basischen Gesteinen sind es faserige, grüne Hornblende, Serpentin, Eisenoxyd, weniger Kalkspat und Quarz, dann namentlich auch Epidot, die als Neubildungen auftreten, während bei den sauren Gesteinen die Entglasung der glasigen Partien und Auflösung zu einem felsitischen Gemenge am charakteristischsten ist. Auch wird in den letzteren Manganepidot „in groſsen Mengen" gebildet, ein Vorkommen dieses sonst seltenen Minerals, über das der Vf. weitere Mitteilungen verspricht. Endlich gehen die sauren Gesteine durch eine Massenproduktion von Sericit, die basischen durch eine solche von Epidot in die weit verbreiteten grünen Schiefer über, bei denen der Metamorphismus auch die ehemalige massige Struktur der Gesteine verwischt hat. Parallelisiert werden die Gesteine nach Vorkommen. Alter u. gleichem Reichtum an wichtigen Kupfererzen mit dem bekannten Eruptivgesteine des Lake superior. Einige, übrigens ältere Analysen sind der Arbeit beigegeben:

1. *„Basalt"*, von C. H. HENDERSON (1884) analysiert. — 2. *„Rhyolith"*, von demselben. — Sogen. *„Soapstone"*, ein metamorphischer Schiefer, der in der Ziegelfabrikation eine groſse Verwendung findet; von A. S. MAC CREATH analysiert.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
1.	41,28	18,48	9,44	8,20	7,04	7,49	3,52	2,21	2,74	100,40
2.	73,62	12,22	2,08	4,03	0,34	0,26	3,57	2,57	0,40	99,09
3.	74,97	13,86	—	2,70	0,22	1,23	n. bestimmt		2,06	—

(Sil. [3.] **44**. 482—96. 1/12. [1/11.] 92. Baltimore. Petrogr. Lab. d. JOHNS HOPKINS Univ.) NIES.

W. S. Bayley, *Eläolithsyenit von Litchfield, Maine, und Red Hill, New-Hampshire.* Das letztgenannte Gestein ist ein bisher für Hornblendesyenit gehaltener Eläolithsyenit gewöhnlicher Zus. Im *Litchfieldit* aber (wie ihn der Vf. benennt) ist kein Orthoklas, sondern Albit der feldspatige Gemengteil. (Im Ausz. Sil. [3.] **44.** 500—1. 1/12. 92.) NIES.

H. Höfer, *Zur Entstehung des Erdöls.* OCHSENIUS hat (**92.** II. 595) die Bezeichnung der Hypothese von dem tierischen Ursprung des Petroleums als „ENGLER-HÖFER'sche" bemängelt, weil diese Hypothese schon früher aufgestellt worden sei. Dagegen betont der Vf. seinen Anteil an der Ausbildung dieser Hypothese; daſs schon vor ihm viele Autoren ähnliche Gedanken ausgesprochen hatten, hat der Vf. in seinen früheren Arbeiten ausdrücklich hervorgehoben. (ChZ. **16.** 1859. 10/12. 92.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

H. D. Richmond, *Amagat und Jean's Oleorefraktometer.* Bei Anwendung des Oleorefraktometers ist sehr auf die Beschaffenheit des Normalöls zu achten, u. dieses muſs häufig ausgetauscht u. der Nullpunkt des Apparates jeden Tag vor einer Reihe von Bestimmungen mit einem typischen Öl fixiert werden. Butter muſs 20° wärmer als die Beobachtungstemperatur ist, eingefüllt und die Beobachtung erst gemacht werden, wenn die beiden Thermometer in der Butter und dem Normalöl genau die gleiche Temperatur zeigen, da Temperaturverschiedenheit die Resultate fehlerhaft macht. Zeigt die Butter Werte zwischen 28 u. 34 im Oleorefraktometer, so ist die weitere Prüfung nach REICHERT nicht nötig, da die Butter normal ist. Steigt die Oleorefraktometerzahl über 34, so liegt der Verdacht einer Vermengung mit Kokosnuſsöl vor; sinkt die Zahl unter 28, so ist Margarine der Butter wahrscheinlich beigemengt. In beiden Fällen muſs zur genaueren Feststellung die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren vorgenommen werden. Wenn die Refraktion unter 20 sinkt, so enthält die Probe mindestens 50% Margarine, und eine Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren ist überflüssig. (Anl. **17.** 221—22. [2/11.* 92.].) BODLÄNDER.

A. Starting, *Bestimmung des Härtegrades des Wassers.* Vf. empfiehlt Apothekern, die keine titrierte Seifenlsgg. besitzen, folgendermaſsen zu verfahren. 0,39 g reines, trockenes $CaCl_2$ oder 0,88 reines krystallisiertes $MgSO_4$ werden in 1 l destillierten W. gel. und davon 20 ccm mit beliebigem Seifenspiritus, bis ein minutenlang stehenbleibender Schaum sich gebildet hat, versetzt. Die Zahl der Tropfen = Härtegrad von 2,0. Man hat so den Wirkungswert der Seifenlsg. und kann damit in bekannter Weise Härtegradsbestimmungen vornehmen. (ApZ. **7.** 611.) MUHLERT.

W. Schlosser, *Härtebestimmung des Wassers.* Die von STARTING (vorst. Ref.) vorgeschlagene, vereinfachte Härtebestimmung des W. ist nach Vf. fehlerhaft, da das verbrauchte Quantum Seifenlsg. nicht mit der Zunahme der Härte in gleichem Verhältnis steht. Aufserdem kann nicht ein beliebiger Seifenspiritus verwendet werden, nur eine ganz neutrale Seifenlsg. vermag zuverlässige Resultate zu geben. (ApZ. **7.** 628.) MUHLERT.

Fr. Rüdorff, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse.* (Forts. zu **92.** I. 827.) Die von CLASSEN angegebenen Methoden haben sich dem Vf. nur in wenigen Fällen bewährt. *Gold* wird in einer versilberten Platinschale aus Cyankalium enthaltender Lsg. von 0,1—0,3 g Goldgehalt durch den Strom von 2—3 MEIDINGER-Elementen gefällt. *Platin* elektrolysiert man in Lsgg., die etwas verd. H_2SO_4 enthalten, durch den Strom von 2 Elementen. Zur *Trennung* von Kupfer und Silber versetzt man die neutrale Lsg. mit 8 g Cyankalium, fällt das *Silber* durch einen Strom von 2—3 Elementen,

dampft die abgegossene Lsg. samt dem Waschwasser mit H_2SO_4 zur Trockne, l. den Rückstand, versetzt ihn entweder mit HNO_3 oder mit Ammoniumnitrat und NH_3 und elektrolysiert mit 3—5 Elementen das *Kupfer*. Besser ist es, das Silber statt durch Elektrolyse, durch HCl gewichtsanalytisch vom Kupfer zu trennen und zu bestimmen. *Quecksilber* wird vom Kupfer durch Elektrolyse der Cyankalium enthaltenden Lsg. mittels des Stromes von 2—3 Elementen vollständig getrennt. Auch *Kadmium* trennt man vom Kupfer durch Elektrolyse der Cyankalium enthaltenden Lsg. mit 3 Elementen; in einer anderen Portion der ursprünglichen Lsg. trennt man Kupfer vom Kadmium durch Elektrolyse der salpetersauren Lsg. mit 3—4 Elementen, Versetzen mit 3 ccm gesättigter Natriumacetatlösung, Abgiefsen, Waschen, Trocknen, bei 100°, u. Wägen. Kupfer wird vom *Nickel* durch Abscheidung aus salpetersaurer Lsg mittels 3 Elementen getrennt, und das Nickel in der vom Kupfer freien Lsg. nach Zufügung von Ammonsulfat und NH_3 durch 4—6 Elemente ausgefällt. (ZAng. 1892. 695—97. 1/12. 92. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

H. L. Payne, *Methode zur Darstellung von Normaljodlösung.* Man l. etwa 10 g Jodkalium in W., fügt 10—15 ccm verd. H_2SO_4 hierzu und so viel titrierte Kaliumpermanganatlsg., dafs fast das gesamte Jod freigemacht wird, und füllt zum Liter auf. Diese Lsg. kann in wenigen Minuten hergestellt werden, und man braucht sie deshalb nicht lange aufzubewahren. Ein Atom des Eisens ist äquivalent einem Atom Jod, und wenn man die Jodlsg. zur Bestimmung des S im Eisen nach ELLIOTT's Methode (Vgl. LEE S. CLYMER, **92**. II. 544) benutzt, so soll nach Ansicht des Vf. der Schwefelwert der Permanganatlsg. $^1/_4$ ihres Eisenwertes betragen. (Die Berechnung ist falsch, S = 2 J = 2 Fe; 2 Fe ist aber 112, nicht, wie der Vf. annimmt, 128; also ist der S-Wert $\frac{32}{112} = {}^2/_7$ des Eisenwertes. Die vom Vf. gegebene spezielle Vorschrift zur Einstellung der Jodlsg. leidet an dem nämlichen Fehler, dafs angenommen wird, 1 Atom Eisen ist äquivalent $^1/_4$ Atom Schwefel, u. es ist nicht recht verständlich, wie der Vf. damit nach längerem Gebrauch „hervorragend befriedigende" Resultate erhalten konnte. Ref.) (JACh. **6**. 481—83; Sept. 1892.) BODLÄNDER.

F. Robineau und **G. Rollin**, *Über Alkalijodide. Untersuchung auf Jodate.* PAYEN hatte gezeigt, dafs Essigsäure, Salpetersäure, Oxalsäure bereits in Mengen von 0,005 g reines KJ zersetzen, sobald dessen wssr. Lsg. nicht genügend vor dem Lichte geschützt wird. Vff. haben ähnliche Verss. angestellt. CO_2 allein zersetzte nicht die wss. Jodkaliumlsgg.; es war die Ggw. von Sauerstoff hierzu erforderlich. Schwefelsäure 1 : 10 u. 1 : 1000 machte ebenfalls nur bei O-Zutritt Jod frei. Salzs., Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigs., Weins., Bors. verhalten sich wie die CO_2 u. H_2SO_4. — Um Jodate in Jodiden nachzuweisen, werden 2 g des Präparates in 25 ccm W. gel. und gekocht (unter Abhaltung des Lichtes), worauf man einige Tropfen Stärkelsg. und 10 ccm Weinsäure (1 : 10) oder Schwefelsäure (1 : 1000) hinzusetzt. Ist Jodat vorhanden, so tritt sofort Blaufärbung ein. Man kann durch diese Rk. noch 0,005 mg Jodat in 2 g Jodid erkennen.

Weiter weisen Vff. noch nach, dafs das Licht auf die Jodidlsgg. um so energischer zersetzend wirkt, je konzentrierter jene sind. Das diffuse Licht wirkt viel langsamer. Will man die Jodide ohne Veränderung aufbewahren, so mufs man sie, falls sie noch nicht gel. sind, vor Feuchtigkeit schützen, sind sie aber gel., im Dunkeln halten. Das Jodid eines Alkalis oder einer alkal. Erde, welches freies Alkali oder Carbonat enthält, kann sich selbst bei Ggw. von Feuchtigkeit indifferent der Luft u. dem Licht gegenüber verhalten. (JPCh. **26**. [5.] 485—90. 1/12. 92.) PROSKAUER.

O. Böttcher, *Bestimmung des Salpeterstickstoffs.* Wird ein salpetersaures Salz in einer alkal. Fl. erhitzt, in welcher Wasserstoff im status nascens in genügender

Menge auftritt, so gelingt es, alle Salpetersäure in Ammoniak überzuführen, so daſs man aus dessen Menge die der Salpetersäure ableiten kann. Unter Zugrundelegung dieses bekannten Prinzips schlägt Vf. folgendes Verfahren vor: 10 g Salpeter werden in 500 ccm W. gelöst. Von dieser Lsg. werden 25 ccm (entsprechend 0,5 g) in dem ca. 400 ccm fassenden Destillierkolben des KJELDAHL'schen Apparats mit ca. 120 ccm W., ca. 5 g ausgewaschenem u. wieder getrocknetem Zinkstaub, ca. 5 g Eisenpulver und 80 ccm Natronlauge von 32° R. versetzt und hierauf die Verb. am Destillationsapparat, nachdem vorher 20 ccm titrierte Schwefelsäure vorgelegt, hergestellt. Nach 1—2-stündigem Stehen und mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destilliert man ca. 100 ccm ab und titriert in bekannter Weise zurück. Beim Destillieren darf anfangs nur mit kleiner Flamme erhitzt werden, damit eine zu heftige H-Entwickelung vermieden wird, wodurch Natronlauge mit übergerissen werden könnte. Bei Anwendung der KJELDAHL'schen Vorstöſse ist übrigens ein Übergehen von Natronlauge so leicht nicht zu befürchten. Die Methode lieferte mit reinen Nitraten, sowie mit käuflichem Chilesalpeter, in denen zum Vergleich der N nach der JODLBAUER'schen Methode bestimmt war, sehr gute Resultate, u. zeigte sich auch bei Anwendung von Mischungen vollkommen anwendbar. (LVSt. **41**. 165—69. Vers.-Stat. Möckern.) SACHSSE.

O. Böttcher, *Bestimmung des Stickstoffs nach der Kjeldahl'schen Methode.* Zur Bestimmung des N in gewöhnlichen, nicht salpeterhaltigen Substanzen empfiehlt sich am besten die Modifikation der KJELDAHL'schen Methode von WILFARTH, der zuerst fand, daſs durch Zusatz von Metalloxyden, die Zersetzungsdauer bedeutend abgekürzt wird. Als die geeignetsten Metalle, erwiesen sich Kupfer und Quecksilber, und zwar werden mit Vorteil auf 1 g Substanz 0,5 g entwässerter Kupfervitriol oder 0,7 g Quecksilberoxyd oder ca. 1 g metallisches Hg angewandt. Im Laboratorium der Versuchsstation Möckern ist lange Zeit nur Kupfersulfat angewandt worden, bis Vf. beim Vergleiche beider Modifikationen in verschiedenen N-reichen, schwer zersetzbaren Substanzen, wie Hornmehl, Fischmehl etc. bei Anwendung von Hg bedeutend mehr N fand, als bei Anwendung von Kupfervitriol. Bei dieser Gelegenheit wurde auch festgestellt, daſs bei der nachherigen Destillation mit Natronlauge, wenn als Metallzusatz zur Schwefelsäure Hg verwendet worden ist, ein Zufügen von Schwefelkalium u. Zink nicht erforderlich ist, daſs vielmehr ein Zusatz von ca. $1^1/_2$ g Zinkstaub genügt, um das gebildete Ammoniak vollständig u. schnell abdestillieren zu können. Die Merkurammonverbb. werden durch den Wasserstoff im status nascens leicht und vollständig zersetzt, u. das Ammoniak geht ebenso schnell über, wie bei Anwendung von Schwefelkalium und Zink. (LVSt. **41**. 170—73. Vers.-St. Möckern.) SACHSSE.

P. Gammarelli, *Bestimmung der Salpetersäure mit Cinchonaminsalzen.* Aus der Rinde von Remija purdeiana zog ARNAUD (**81**. 788) ein neues Alkaloid, das Cinchonamin, $C_{19}H_{24}N_2O$, aus, das später wegen der Schwerlöslichkeit seines Nitrats in angesäuertem W. zur Salpetersäurebestimmung empfohlen wurde (vgl. **84**. 570). Das gefällte Cinchonaminnitrat muſs nach ARNAUD erst mit einer gesättigten Lsg. desselben Salzes, dann mit etwas reinem W. ausgewaschen werden. Vf. benutzte zu seinen Verss. ein ganz reines Cinchonamin, das zum Teil aus dem im Handel vorkommenden Chlorhydrat dargestellt war. Zunächst wurde die Löslichkeit des Cinchonaminnitrats in mit Essigsäure schwach angesäuertem W. bestimmt, weil die Bestimmung unter diesen Bedingungen vorgenommen wird. Die Löslichkeit ist allerdings gering und wird auch durch die Gegenwart von Chlorkalium oder K-Sulfat nicht wesentlich geändert, dennoch glaubt Vf. nicht, daſs die fragliche, von ARNAUD vorgeschlagene Methode in Praxi verläſsliche Resultate geben wird, und schätzt die dabei eintretenden Verluste auf 2,5—3%.

Das Chinchonaminnitrit, $C_{19}H_{24}N_2O.HNO_2$, durch Wechselzers. zwischen dem Chlorhydrat und reinem Silbernitrit in äquimolekularen Verhältnissen dargestellt, ist noch löslicher als das Nitrat. (RAL. **1**. II. 290—94. [16/10.* 92.].) SACHSSE.

K. Ulsch, *Bestimmung der Salpetersäure im Trink- u. Brauwasser.* Bezüglich des Prinzips und der Ausführung der Methode ist auf frühere Referate (**90.** II. 926; **91.** I. 806; **92.** II. 700) zu verweisen. Vf. behandelt dann weiter, in wiefern die im Trink- und Brauwasser zumeist gelösten Stoffe auf das Ergebnis der Salpetersäurebestimmung von Einfluſs sein können, bez. wie dieser Einfluſs zu beseitigen ist. (ZBr. **15.** 415—19. 11/11. 92. 428—32. 18/11. 92.) SACHSSE.

Mats Weibull, *Zur Analyse von Fischguano, Poudrette, Knochenmehl und dergl. Substanzen.* Vf. schlägt vor, die Phorphorsäurebestimmung in N-haltigen Düngern und dergl. mit der KJELDAHL'schen N-Bestimmung zu verbinden, indem man einen Teil der hierbei erhaltenen schwefelsauren Lsg. zu ersterer benutzt. Vor dem Fällen mit Molybdänsäure muſs man nahezu vollsändig mit Ammoniak neutralisieren. Verlust an P_2O_5 finden bei Anwendung der KJELDAHL'schen Methode nach Versuchen des Vfs. nicht statt. Zur Ausführung der Analyse zersetzt Vf. $2^1/_2$ g Substanz unter Zusatz von einigen cg CuO mit ca. 20 g H_2SO_4 in üblicher Weise nach KJELDAHL und verd. dann auf 250 ccm. 50 ccm davon werden mit NH_3, bis die Fl. eine blaue Farbe annimmt, versetzt und dann nach der Molybdänmethode behandelt. (ChZ. **16.** 1689—90.) MUHLERT.

Frank L. Crobaugh, *Schnelle Bestimmung von Phosphor in Eisenerzen.* Die angegebenen Methoden sind nicht neu; der Vf. beschreibt im einzelnen die Handgriffe, deren man sich bedienen muſs, um in $1^1/_2$ Stunde den Phorphorgehalt eines Erzes zu ermitteln. Der Molybdatnd. wird mit Zink reduziert und mit Permanganat gemessen. (JACh. **6.** 483—85. Septbr. 1892.) BODLÄNDER.

C. Reinhardt, *Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen.* Vf. hat seine früher (**92.** II. 549) beschriebene Methode dadurch verbessert, daſs er an Stelle des die elektrisch zum Glühen gebrachte Pd-Spirale enthaltenden Apparates E (s. die Abbildung l. c.) ein mit Platinasbest oder besser Platinbimsstein gefülltes Verbrennungsrohr einführt. Dasselbe besteht aus Porzellan, innen und auſsen glasiert, von 200 mm Länge, 4 mm innere und 7 mm äuſsere Durchmesser. An beiden Enden wird es mit Glaswolle oder Asbest lose verstopft, und der mittlere, zu erhitzende Teil des Rohres mit einem $^1/_{10}$ mm dicken, 55 mm langen, 35 mm breiten Platinblech umhüllt. Damit es an das Porzellanrohr nicht anschweiſst, werden vor dem Umwickeln einige dünne Asbestfasern darauf ausgebreitet. Zum Erhitzen des Rohres dient ein mit Spaltbrenner und Schornstein versehener Bunsenbrenner, der von einer am Stativ I befestigten, verstellbaren Gabel getragen wird. Bei der Ausführung der C-Bestimmung wird zuerst das Porzellanrohr ins Glühen gebracht und dann wie früher (l. c.) verfahren. Sämtliche Gase werden nun in der glühenden Pt-Bimssteinschicht volltsändig zu CO_2 verbrannt. Das Thermometer ist bei dem neuen Apparat senkrecht in die Mitte des ausgebauchten Bürettenteils eingeschmolzen, damit sich Gasblasen an der Einschmelzungsstelle des Thermometers nicht festsetzen können. Zur Darst. des Pt-Bimssteins wird Bimsstein von ca. $1^1/_2$ mm Korngröſse mit Platinsalmiak unter Befeuchten mit etwas W. zusammengerührt, auf dem Asbestbade zur Trockne gebracht und schlieſslich unter Umrühren mit einem dicken Platindraht über einem Münckebrenner erst gelinde und zuletzt stark geglüht. Der Platinbimsstein ist nach dem Erkalten staubfrei aufzubewahren. (St. **12.** 1040—41. Oktober. Ruhrort.) MUHLERT.

Giocchino Griggi, *Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd.* Zu 5 ccm des Wasserstoffsuperoxyds bringt man 4—5 Tropfen einer wss. Chromsäurelsg. und dann ein gleiches Volum Amylalkohol, worauf man umschüttelt. Das Prod. $CrO_3H_2O_2$ geht rasch in den Amylalkohol über und färbt diesen prachtvoll indigoblau. Die Anwendung des Amylalkohols hat der sonst üblichen Anwendung des Ä. gegenüber den Vorteil, daſs sich die Färbung länger hält. (Or. **15.** 295—96. Sept. 1892.) SACHSSE.

F. A. Gooch und **J. I. Phinney**, *Die quantitative Bestimmung von Rubidium durch das Spektroskop.* Der von GOOCH und HART **92**. I. 240 vorgeschlagene Weg zur quantitativen Bestimmung des Kaliums durch das Spektroskop beruht darauf, daſs eine Chlorkalium enthaltende Lsg. so lange verd. wird, bis ihre Spektrallinien gleiche Helligkeit besitzen wie die einer Normallsg. Um gleiche Mengen der Lsg., resp. des darin enthaltenen Salzes in die Flamme zu bringen, benutzten die Vff. eine aus Platindraht bestimmter Stärke gewundene Röhre von bestimmten Abmessungen. Nach einer ähnlichen Methode läſst sich Rubidiumchlorid spektroskopisch bestimmen. Beim Vergleich reiner Lsgg. von RbCl betragen die Fehler 1—2%. Ggw. von Natriumchlorid in den Lsgg. erhöht wie beim Kalium die Helligkeit der Rubidiumlinien. Steigert man die Menge des NaCl, so nimmt die Helligkeit zu, bis das Verhältnis von RbCl:NaCl (in Gewichtsteilen) wie 100:40 ist. Eine weitere Vermehrung des Gehaltes an NaCl steigert die Helligkeit der Rubidiumlinien nicht weiter; wenn aber auf ein RbCl 10 NaCl kommen, so verbreitet die Natriumlinie ein so starkes Licht in den anderen Teilen des Spektrums, daſs die Rb-Linien unsichtbar werden. Wo der Zusatz des NaCl das Maximum der Helligkeit der Rb-Linien hervorruft, werden die letzteren so stark wie in reinen RbCl-Lsgg., die $1^1/_2$ mal soviel Rb enthalten. Eine ähnliche steigernde Wirkung auf die Helligkeit der Rb-Linien besitzt Kaliumchlorid, und Ggw. groſser Mengen auch dieses Salzes bringt die Rb-Linien zum Verschwinden. Um quantitative Bestimmungen des Rubidiums mit Hilfe des Spektroskops auszuführen, muſs man die Hauptmenge des Natriums und Kaliums entfernen. Die Trennung von Natriumchlorid gelingt leicht durch Überführung des Rb in das Platindoppelsalz. Von der Hauptmenge des Kaliumchlorids trennt man kleine Mengen RbCl, indem man die gemischten Chloride in möglichst wenig W. l. und mit A. versetzt. Es fällt das KCl zum gröſsten Teil aus, und das Filtrat enthält alles RbCl neben etwas KCl. Für den spektroskopischen Nachweis des RbCl neben KCl wird der nämliche Weg eingeschlagen wie für den des KCl neben NaCl. Man stellt die zu untersuchende Lsg. so ein, daſs ihre Rb-Linien etwa gleiche Stärke haben wie die in der Normallsg., fügt dann zu letzterer so viel KCl, daſs ihre Kaliumlinien etwa gleich hell sind wie die in der untersuchten Lsg., und vergleicht dann die Rb-Linien beider Lsgg. genau. Die gefundenen Werte für RbCl wichen von den berechneten um 10—20% ab. Trotzdem kann die Methode brauchbar sein, wo es sich um die Bestimmung sehr geringer Mengen von Rubidium handelt. (Sil. [3.] **44**. 392—400. Novbr. 8192. Yale College.) BODLÄNDER.

George C. Stone, *Die Trennung von Kalk und Magnesia vom Zink als Phosphate.* Die Trennung beruht auf der Löslichkeit des Zinkphosphats in Ammoniak, welche noch erhöht wird, wenn Chlorammonium zugegen ist. Man neutralisiert die kalte, Zink, Kalk und Magnesia enthaltende Lsg. mit NH_3, fügt 50 ccm einer 10%igen NH_4Cl-Lsg. in konz. NH_3 hinzu, darauf Natriumphosphat im Überschuſs, läſst absetzen, filtriert und wäscht dreimal mit verd. NH_3. Den Nd. l. man in HCl, fügt etwas Natriumphosphat hinzu, fällt mit NH_3, filtriert, wäscht und l. eventuell von neuem und fällt wieder. Die vereinigten Filtrate neutralisiert man nahezu mit HNO_3 oder HCl, macht mit etwas Essigsäure schwach sauer, erhitzt auf 80°, bis der entstehende Nd. von Zinkphosphat krystallinisch wird, filtriert, wäscht mit h. W., glüht und wägt als $Zn_2P_2O_7$. — Die Trennung von Magnesia ist leichter als die vom Kalk; besser als letztere gelingt die Trennung von einem Gemisch beider Erden. Besonders gute Resultate erhält man, wenn viel Zink neben wenig alkal. Erden zugegen ist. Im umgekehrten Falle fällt man das Zink als Sulfid, gieſst die Hauptmenge der klaren Fl. ab, l. den Nd. mit der anhaftenden Fl. in HCl und trennt die geringen Mengen Kalk und Thonerde nach der beschriebenen Methode. Die Beleganalysen ergaben einen Verlust von etwa 1—2 mg Zn bei der Trennung vom Kalk, 0,5 mg bei der Trennung von der Magnesia. (JACh. **6**. 516—18. Septbr. 1892.) BODLÄNDER.

Philip E. Browning, *Methode zur quantitativen Trennung des Bariums vom Strontium durch die Wirkung von Amylalkohol auf die Bromide.* Nach dem es gelungen war, durch Behandlung der Nitrate mit Amylalkohol Barium und Strontium vom Calcium zu trennen (**92**. I. 828), wurde nach Salzen gesucht, deren verschiedene Löslichkeit in Amylalkohol gestattete, Barium vom Strontium zu trennen. Bariumchlorid ist völlig unl. in Amylalkohol, Strontiumchlorid aber zu wenig l., um die Trennung mit Hilfe der Chloride zu gestatten. Von den Bromiden l. 10 ccm Amylalkohol eine 0,0013 g BaO äquivalente Menge $BaBr_2$. Behandelt man ein Gemisch von $BaBr_2$ und $SrBr_2$ mit Amylalkohol, so bleibt eine kleine Menge des letzteren dem $BaBr_2$ beigemengt. Von reinem $SrBr_2$ lösen 10 ccm Amylalkohol eine 0,2 g SrO entsprechende Menge. Um dieses Verhalten der Bromide zur Trennung des Ba vom Sr anzuwenden, führt man die Erden in die Carbonate über, l. diese in H_2SO_4-freier HBr, dampft zur Trockne, l. in einigen Tropfen W., kocht mit 10 ccm Amylalkohol, gießt die Hauptmenge der Fl. durch ein Gooch'sches Filter, l. den Rückstand, der $BaBr_2$ nebst wenig $SrBr_2$ enthält, in einigen Tropfen W. mit etwas HBr, kocht mit 10 ccm Amylalkohol und filtriert durch das Gooch'sche Filter. Den Rückstand l. man mit W. vom Filter, fällt mit H_2SO_4 und wägt das $BaSO_4$; zum Filtrat fügt man W., H_2SO_4 und Äthylalkohol, filtriert das $SrSO_4$ ab und wägt es. Wegen der Löslichkeit des $BaBr_2$ in Amylalkohol muß man zu dem $BaSO_4$ 0,0040 g zu-, resp. ebensoviel vom $SrSO_4$ abziehen. (Sil [3.] **44**. 459—62; Yale College.)

Bodländer.

Philip E. Browning, *Notiz über die Methode der quantitativen Trennung des Strontiums vom Calcium durch die Einwirkung von Amylalkohol auf die Nitrate.* Bei Ausführung der (**92**. I. 828) beschriedenen Methode ist es nicht nötig, für das Auskochen der Nitrate jedesmal 30 ccm Amylalkohol zu verwenden. Man kommt unter Anwendung geeigneter Gläser gut zum Ziele, wenn man zweimal mit je 10 ccm Amylalkohol auskocht, und braucht dann nur zu dem gefundenen Strontiumoxyd 0,0006 g zurechnen, resp. von dem gefundenen Calciumsulfat 0,0010 g abziehen. Die Versuche ergeben ziemlich große Genauigkeit. (Sil [3.] **44**. 462—63; Yale College.)

Bodländer.

M. A. von Reis, *Zur Bestimmung des Mangans im Eisen.* (Forts. zu **92**. II. 940.) Wenn man das *Permanganat* bei Ausführung der Roteerdemethode in Portionen zusetzt, so muß man bei mehr als 2maligem Zusatz für jeden weiteren Zusatz 0,1 ccm zusetzen; hat man mehr als 5 Zusätze gemacht, so ist die Korrektur nicht mehr zuverlässig, und eine neue Probe wird nötig. Die günstigste Temperatur der mit W. und dem Zinkoxydschlamm versetzten Lsg. ist 80°; bei höherer Temperatur erhält man etwas zu niedrige Mangangehalte, bei niederer verzögert sich das Absetzen des Nds. Bei Anwendung von 1 g Eisen sind etwa 20 g *Zinkoxyd* nötig; ein stärkerer Zusatz davon wirkt nicht schädlich, verlangsamt aber das Absetzen. Eine Vermehrung der HNO_3 bewirkt einen vermehrten Permanganatgebrauch; der Einfluß ist aber sehr unwesentlich, so daß bei dem praktischen Arbeiten keine Rücksicht darauf genommen zu werden braucht. Ähnlich wirken größere Zusätze von Ammoniumchlorid u. Ammoniumnitrat. In Kontrollanalysen ergab sich gute Übereinstimmung der Rotehüttemethode mit der Gewichtsanalyse. Dagegen ergab die Permanganatmethode nach Wolff aus unerklärten Ursachen bei Flußeisen zu hohe Zahlen. (ZAng. 1892. 672 bis 674. 15/11. 92.)

Bodländer.

G. Vulpius und **E. Holdermann**, *Über die Prüfung von Ferrum reductum.* Bruno Grützner zog in einer Abhandlung: „Über die Haltbarkeit titrierter Lsgg. des Kaliumpermanganats“ (**92**. II. 538), eine Angabe der Vff. in ihrem Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich hinsichtlich eines abgekürzten jodmetrischen Verfahrens zur Bestimmung des Eisens im Ferrum reductum in Zweifel. Die

Meinung, daſs beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure nur das metall. Eisen gelöst werde, und das Eisenoxyduloxyd ungelöst zurückbleibe, war Vffn. ferne gelegen, und gründet sich das von A. PARTHEIL (**90**. I. 495) gefundene durchaus brauchbare Verfahren auf die Möglichkeit, Fe und Fe_3O_4 im Ferrum reductum durch einen einzigen Titer zu bestimmen. — In einfacherer Weise läſst sich aus dem Thiosulfatverbrauch der Gehalt an unverbundenem Eisen ableiten. Bei z. B. 97,51% gefundenem Gesamteisengehalt sind 2,49% Sauerstoff in Form von Fe_3O_4 vorhanden, und da $\frac{Fe_3O_4}{O_4}$ = 3,625 ist, so entsprechen diese 2,49% Sauerstoff = 2,49.3,625 = 9,026% Fe_3O_4. Demnach sind in dem Präparat 100—9,026 = 90,974% metall. Eisen vorhanden. (Ar. **230**. 552—24. 31/10. [15/9.] 92.) WACHTER.

John Parry und **J. Jas. Morgan**, *Die Untersuchung von Eisen und Stahl.* Für die Einrichtung eines Eisenhüttenlaboratoriums und für die Ausführung der Analysen in einem solchen werden einige Vorschläge gemacht, auf welche hier nur verwiesen werden kann. Die Rolle der einzelnen Verunreinigungen oder Beimengungen im Eisen muſs noch genauer aufgeklärt werden, als bisher geschehen ist. Es ist aber auch zu beachten, daſs Eisen selbst vielleicht kein einfacher Körper ist, sondern im Sinne der Anschauungen von CROOKES ein zusammengesetzter Körper oder wenigstens ein Körper, der verschiedene allotrope Modifikationen besitzt. Es wird die fernere Aufgabe der technischen Unters. sein, die Mengen der verschiedenen Modifikationen des Eisens in einem technischen Prod. festzustellen. Die Verschiedenheit der Eigenschaften mehrerer Eisensorten kann durch die Ergebnisse der Unters. der bisher als Elementarbestandteile angesehenen Stoffe nicht genügend erklärt werden. (Wird fortgesetzt.) (Industrie 30/8. 92.; ChN. **66**. 228—30. 4/11. 92.) BODLÄNDER.

Charles Glaser, *Trennung des Eisenoxyds von Thonerde in Phosphaten durch Schmelzung mit Alkalicarbonat.* Wenn man nach der (**92**. II. 758) beschriebenen Methode den Nd. von Thonerde- und Eisenphosphat mit Natriumcarbonat schm. und aus dem Eisenoxyd das Eisenphosphat berechnet, so erhält man zu groſse Werte für dasselbe, vermutlich weil das Eisenoxyd aus phosphathaltiger Lsg. durch Ammoniumacetat nicht vollständig als normales Phosphat, $FePO_4$, sondern teilweise als basisches Salz gefällt wird. Auch wenn man den Nd. der vereinigten Phosphate in HCl l. u. die Lsg. mit Natriumphosphat versetzt, um die Dissociation des Eisenphosphats zu hindern, beträgt das Gewicht des durch Ammoniumacetat hervorgerufenen Nds. im Mittel 0,61% weniger, als es betragen sollte, wenn der Nd. vollständig aus $AlPO_4$ + $FePO_4$ bestände. Es ist noch nicht festgestellt, unter welchen Bedingungen nur das normale Eisenphosphat fällt, und deshalb zweckmäſsiger, das Thonerdephosphat der von Fe_2O_3-freien Lsg. nach Fällung mit Ammoniumacetat durch Wägung direkt zu bestimmen. (JACh. **6**. 324—26. Sept. 1892.) BODLÄNDER.

T. K. Rose, *Nachweis von Gold in verdünnten Lösungen.* Wenn man von einer Lsg. von Goldchlorid in 100 Millionen Teilen W. etwa 3 l kochendheiſs in ein Becherglas schüttet, in welchem sich 10 ccm einer gesättigten, wss., mit HCl angesäuerten Lsg. von Zinnchlorür befinden, und rasch umrührt, so entsteht ein bläulich-purpurfarbener Nd., der sich deutlich von einem durch gleich viel h. W. erzeugten Nd. unterscheiden läſst. Die Ggw. von NaCl (3%), $CaSO_4$, KCl, KBr, NH_4Cl oder etwas freier HCl störte die Rk. nicht. Der Nd. ist in NH_3 l. und wird beim Neutralisieren mit HCl mit seiner ursprünglichen Farbe wieder gefällt. Der Vf. will prüfen, ob sich auch im Meerwasser Gold durch diese Rk. nachweisen läſst. Namentlich ist die Rk., die viel empfindlicher als die übliche Cassiuspurpurreaktion ist, bei der Prüfung der Abwässer von der chlorierenden Röstung von Golderzen zu empfehlen. (ChN. **66**. 271. 2/12. 92. Kgl. Münze von England.) BODLÄNDER.

C. Guldensteeden Egeling, *Über die Bereitung von Neſsler's Reagens.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs einige Vorschriften zur Bereitung von NESSLER's Reagens, z. B. die in HAGER's pharm. Praxis, nicht genügend Wert darauf legen, kein freies Jodkalium in das Reagens hineinzubringen. Das basische Quecksilberammoniumjodid ist in Jodkalium löslich, daher ist dessen Anwesenheit zu verhindern. Dies geschieht am besten in der von GÄRTNER und TIEMANN in ihrer *„Anleitung zur Untersuchung von Wasser"* vorgeschlagenen Weise, indem man zu der Auflsg. von 5 g KJ. in 5 ccm W. so viel konz. $HgCl_2$-Lsg. giebt, bis eben ein Nd. entsteht, nun filtriert, die Lsg. von 15 g KOH in 30 ccm W. zufügt, auf 100 ccm verd. und noch etwa 0,5 ccm der $HgCl_2$-Lsg. hinzufügt. (Die Angabe des Vf., daſs beim Titrieren von Jodkalium mit Quecksilberchlorid 4 Mol. des ersteren auf 1 Mol. des letzteren verbraucht werden nach der Gleichung: $HgCl_2 + 4KJ = HgJ_2.2KJ + 2KCl$ bietet durchaus nichts Neues. Ref.) (NedPh. **4**. 365—67. Dez. 92.) MUHLERT.

K. A. H. Mörner, *Nachweis von Nucleoalbumin im Harn.* Bei Ggw. von Nucleoalbumin bekommt man mit der HELLER'schen Probe auf Albumin im Harn ein positives Resultat, das nach Vf. verwechselt werden kann mit Mucin u. mit mucinähnlichen, von NOORDEN auch bei gesunden Personen aufgefundenen Substanzen. Das Nucleoalbumin tritt dagegen nur bei gewissen pathologischen Zuständen im Harn auf. Um dasselbe zu finden, dialysiert man den Urin, um die Salze zu entfernen, setzt der Fl. Essigsäure hinzu und läſst sie frieren, wodurch das Nucleoalbumin sich ausscheidet. Das Filtrat untersucht man auf die Ggw. anderer Eiweiſskörper. Auch kann man den Harn mit $MgSO_4$ sättigen, dadurch Globulin und Nucleoalbumin ausscheiden und im Filtrat Serumalbumin aufsuchen. Die Ggw. von Nucleoalbumin kann man erwarten, wenn nach der Verd. des Urins mit etwas W., bei Ausführung der HELLER'schen Probe eine diffuse Trübung von unbedeutendem Umfange etwas oberhalb der Berührungsfläche zwischen Urin und Säure entsteht. (Hygiaea 1892. April; Ckl. **13**. 1026—27. 3/12. 92.) PROSKAUER.

J. Seegen, *Enteiweiſsung des Blutes zum Behufe der Zuckerbestimmung.* Infolge einer Arbeit von SCHENK (**90**. I. 598) sind neuerdings mehrere Methoden zur Enteiweiſsung mitgeteilt worden. RÖHMANN hat (**90**. I. 928) die Methode von SCHENK modifiziert, und Vf. hat seinerseits die Methoden von SCHENK und von RÖHMANN mit der von ihm angewandten verglichen (**90**. II. 478). Seitdem sind verschiedene neue Methoden veröffentlicht; die bemerkenswertesten sind jene von ABELES (**91**. II. 633), von SCHENK (**90**. II. 794) und von WEYERT (**91**. II. 477. 672). Vf. hat nun alle diese Methoden geprüft und auch noch die BERNARD'sche, sowie die von ihm schon vielfach benutzte SCHMIDT-MÜLHEIM'sche Methode mit in Anwendung gebracht. Bei der Länge der Mitteilung des Vfs. müssen wir uns hier auf die Zusammenfassung seines Endurteils beschränken.

Die Anforderungen, die man an eine gute Enteiweiſsungsmethode zum Behufe der Zuckerbestimmung zu stellen hat, sind folgende: Das Eiweiſs muſs bis auf Spuren entfernt werden. Die zu diesem Zweck nötigen Operationen sollen möglichst einfach sein. Die Zahl der Ndd. soll möglichst gering sein, damit die durch jeden Nd. veranlaſsten unausbleiblichen Zuckerverluste auf ein Minimum reduziert werden. Die Enteiweiſsung soll endlich in möglichst kurzer Zeit und mit geringen Kosten ausgeführt werden. Die Methode von SCHMIDT-MÜLHEIM erfüllt die meisten dieser Bedingungen in vorzüglicher Weise. Es ist möglich, bei etwas längerem Verf. die Eiweiſskörper vollständig auszufällen. Die bei kürzerem Verf. zurückbleibenden Eiweiſsspuren behindern durchaus nicht die genaue Zuckerbestimmung. Der Prozeſs der Enteiweiſsung ist ein ganz einfacher, es ist nur ein Coagulum auszuwaschen. Die Zeit, die die ganze Operation in Anspruch nimmt, ist eine geringe. Der Nachteil der Methode von SCHMIDT-MÜLHEIM liegt darin, daſs nicht immer ein schönes, leicht

abpreſsbares Coagulum mit darüber stehender klarer Fl. abgeschieden wird. Gerade dieser Umstand hat wahrscheinlich veranlaſst, daſs nach neuen Methoden gesucht wird. Die Methode BERNARD's würde in noch höherem Grade allen Anforderungen entsprechen, wenn nicht die leidige Ausscheidung des Glaubersalzes wäre, welche die Ergebnisse der Titration oft beirrt und sie bei kleinen Zuckermengen fast unmöglich macht (BERNARD läſst zur Enteiweiſsung dem Blute eine gleiche Gewichtsmenge Glaubersalz zusetzen, das sich dann in dem zum Titrieren benutzten zuckerhaltigen Filtrate leicht ausscheidet). WEYERT's Methode ist für maſsanalytische Zwecke gar nicht zu gebrauchen, da sie stets eine trübe, trotz Filtrierens nicht zu klärende Lsg. des Eindampfungsrückstandes giebt. WEYERT bestimmt daher den Zucker gewichtsanalytisch nach ALLIHN.

Die Methode SCHENK entspricht einigen der gestellten Forderungen in hervorragender Weise, besonders ist die Enteiweiſsung eine vollständige. Doch ist das ganze Verf. sehr umständlich und das Filtrieren und Auswaschen des ersten Coagulums sehr zeitraubend. Sehr häufig ist dasselbe und besonders das Abpressen nur sehr unvollständig zu erreichen, weil das überreiche Coagulum weich, schmierig und lackartig ist. Die Methode von ABELES ist nach vielen Richtungen ausgezeichnet. Sie giebt stets oder nahezu immer ein Filtrat, das eiweiſsfrei ist und eine vorzügliche Titrierung gestattet. Einzuwenden ist nur, daſs jeder Versuch bis zur Abdampfung mehrere Stunden in Anspruch nimmt, daſs es daher schwer sein dürfte, mit derselben gleichzeitig oder rasch hintereinander in mehreren Blutproben Zuckerbestimmungen zu machen. Die groſse Menge absoluten oder hochgradigen A., die für jede Enteiweiſsung gebraucht wird, verursacht auſserdem beträchtliche Kosten. Unter den angeführten Methoden der Blutenteiweiſsung zum Zwecke der Blutzuckerbestimmung muſs Vf., wenn es sich darum handelt, in mehreren einem Tiere entnommenen Blutproben den Zucker vergleichend zu bestimmen, der Methode HOFMEISTER-SCHMIDT-MÜLHEIM in seiner Modifikation unbedingt den Vorzug geben. Mit Rücksicht auf manche Übelstände dieser Methode hat Vf. indes noch ein anderes, weit einfacheres Verf. der Enteiweiſsung versucht, das sich vortrefflich bewährt, u. das Vf. demnächst mitteilen wird. (CPh. **6**. 501—8. 19/11. 92.) SACHSSE.

J. Seegen, *Über den Nachweis von kleinen Mengen Zucker im Harn.* Vf. benutzt hierzu ein Verf., das er mit dem Namen „*Kohlenprobe*" belegt hat. Man filtriert den Harn durch Blutkohle so lange, bis derselbe völlig entfärbt ist. Die Kohle wird auf dem Filter mit dest. W. gewaschen. Man prüft nun getrennt Filtrat und Waschwasser mittels FEHLING'scher Lsg. Durch die Kohle wird auſser den Farbstoffen auch die Harnsäure zurückgehalten; auſserdem verbleiben in der Kohle auch jene Bestandteile, welche im Harn der Ausscheidung von Cu_2O im Wege standen, so daſs die Reduktion sich nicht bloſs in Gelbfärbung, sondern in wirklicher Ausscheidung des Oxyduls zu erkennen giebt. Durch das Waschwasser wird der Kohle von der durch sie zurückgehaltenen Menge etwas Zucker entzogen; man hat es dann, zumal im 2. u. 3. Waschwasser, nahezu mit einer wss. Zuckerlsg. zu thun, in der die FEHLING'sche Lsg. ganz minimale Zuckermengen nachzuweisen vermag. Ikterischer Urin, der durch Blutkohle (5—6 cm hohe Schicht bei 20—40 ccm Harn) gegangen ist, wird nicht farblos, andere selbst stark gefärbte Urine dagegen schon nach zweimaligem Filtrieren. Harne mit 0,1—0,5% Zucker entfärbt die FEHLING'sche Lsg. ohne weitere Ausscheidung. Wird das Tierkohle-Filtrat damit erwärmt, so entsteht sofort eine gelbe Trübung von $Cu_2(OH)_2$; das Gleiche gilt vom ersten Waschwasser, im zweiten und dritten Waschwasser erscheint der Absatz des roten Cu_2O. Bei Zuckermengen unter 0,1% (etwa 0,05 — 0,1%) tritt im Filtrate und ersten Waschwasser erst nach einiger Zeit ($^1/_2$—1 Min.) nach dem Erhitzen eine Ausscheidung ein; das zweite und dritte Waschwasser bleiben reaktionslos. Bei noch geringeren Zucker-

mengen dauert es oft 10—15 Min. und darüber, ehe Rk. auftritt, indem sich zuerst weifse Flöckchen von ausgeschiedenen Phosphaten zeigen, an diese schiefsen dann einige gelbe Punkte an, bis nach einiger Zeit die ganze Fl. gelb gefärbt ist.

Enthält der Harn viel Urate, so säuert man erst mit HCl stark an, filtriert nach 24 Stdn., neutralisiert, filtriert dann durch Kohle und verfährt wie oben. Da man durch die Kohlenprobe im normalen Harn Zucker nicht nachzuweisen vermag, so ist daraus zu entnehmen, dafs in jedem Harn, bei welchem dieses Verf. ein positives Resultat giebt, eine Zuckermenge vorhanden sein mufs, die über der Grenze des etwa im normalen Harn vorkommenden Zuckers zu liegen kommt. (DMZ; PCH. **33**. 730—31. 15/12. 92.) PROSKAUER.

Breyer und **Schweitzer**, *Über die bei Clerget's Inversionsprozefs angewandte Konstante.* Die Angriffe gegen die von der Vereinigung amerikanischer Agrikulturchemiker aufgestellten Konstante werden auch nach der Verteidigung derselben durch Ross (**92**. II. 854) aufrecht erhalten. (JACh. **6**. 519—24. Sept. 1892.) BODLÄNDER.

E. Léger, *Mafsanalytische Bestimmung der Alkaloide.* Vf. erhebt Prioritätsansprüche in Bezug auf die von BARTHE früher (**92**. II. 871) mitgeteilten Thatsachen. (Cr. **115**. 732. [7/11.* 92.].) SACHSSE.

C. Kürsteiner, *Über die Bestimmung der Gesamtalkaloide in den Chinarinden.* Vf. schlägt vor, die HAUBENSACK'sche Bestimmungsmethode (**91**. I. 1006) folgendermafsen zu modifizieren. 20 g Chinarinde, möglichst fein gepulvert und gesiebt, werden mit 5 g Salzsäure (1,060) und 30 g starkem A. 2—3 Stunden stehen gelassen, dann 15 g Ammoniak (0,960) und 170 g Ä. zugefügt und 5—6 Stunden unter zeitweisem Schütteln sich überlassen. Nun gieſst man vorsichtig 100 g Fl. ab und in einen Scheidetrichter, der 50 g W. und 2 g verd. H_2SO_4 (1,117) enthält, schüttelt gut durch, läfst 1 Stunde absitzen und zieht die untere wss. Schicht ab, erhitzt dieselbe auf ungefähr 40° und schüttelt im Scheidetrichter mit einer Mischung von 30 g Chlf. und 10 g Ä. zweimal aus. Die Chlf.-Ä-Lagg. werden verdampft. Der Rückstand entspricht 10 g Chinarinde, mit 10 multipliziert ergiebt den Prozentgehalt. — Gewichtsmengen statt Volume zieht Vf. der gröfseren Genauigkeit wegen vor. Die Menge des Ä. hat Vf. gegen die HAUBENSACK'sche Vorschrift derartig erhöht, dafs A. und Ä. zusammen das 10-fache der Rinde bilden. Er hat nämlich gefunden, dafs das Ammoniak von dem Ätheralkohol nicht aufgenommen wird, in diesem allein dagegen alles Alkaloid gelöst ist. Er erreicht so, dafs die 100 cbcm Lsg., welche, wie oben weiter verarbeitet werden, wirklich 10 g Rinde entsprechen. Die anfängliche Behandlung mit Salzsäure hat den Zweck, eine bessere Auslaugung der Alkaloide zu bewirken. (SchwW. **30**. 473—75.) MUHLERT.

Alfred H. Allen, *Die mafsanalytische Bestimmung der Alkaloide.* Die von L. BARTHE mitgeteilten Beobachtungen über das Verhalten der Alkaloide gegen einige Indikatoren (**92**. II. 871) sind, soweit sie richtig sind, nicht neu; der Vf. verweist auf seine Zusammenstellung (**92**. II. 989) der darüber bekannten Thatsachen. Eine eigene Beobachtung des Vfs. ist, dafs fast alle Alkaloide gegen *Methylorange* neutral reagieren, und dafs man dieselben — mit Ausnahme von Harnstoff, Caffeïn, Theobromin und vielleicht von Anilin — mit Mineralsäuren unter Anwendung von Methylorange als Indikator titrieren kann. Man l. zu diesem Zweck das Alkaloid in einem mit W. nicht mischbaren Lösungsmittel, Ä., Chlf., Amylalkohol, giebt etwas W. dazu, das mit Methylorange gefärbt ist, u. titriert mit $^1/_{50}$-Normal-HCl. Die störenden Farbstoffe bleiben in der nicht mischbaren Schicht u. kontrastieren gegen die rote Färbung der wss. Lsg. Auch Morphinkrystalle, die bei der Analyse von Opium abgeschieden werden, kann man unter Anwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel nach dieser Methode titrieren oder das Alkaloid in überschüssiger titrierter Säure

lösen und mit Alkali und Methylalkohol den Überschuſs zurückmessen. (ChN. **66**. 259. 25/11. Sheffield. 14/11. 92.) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond, *Die Bestimmung der Trockensubstanz der Milch.* Vorläufige Mitteilung. Alle bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der Trockensubstanz der Milch geben ungenaue Resultate, weil dabei entweder nicht alles W. entfernt wird, oder Zers. eintritt. Der Vf. bringt Asbest in eine Platinschale, glüht in der Muffel, wägt, fügt 5 ccm Milch zu, trocknet 2 Stunden auf dem Wasserbade und dann 12 Stunden im Trockenschrank bei 98° und erhält gut übereinstimmende Resultate. Fernere 24-stündige Erwärmung auf 105° verändert das Gewicht noch nicht um 1 mg. (Anl. **17**. 225—27. [5/10*. 92.].) BODLÄNDER.

Frank T. Shutt, *Über die Babcock-Methode der Milchanalyse.* Die früheren Prüfungen der Fettbestimmung nach BABCOCK (**91**. II. 281; vgl. **90**. II. 723) ergaben eine gute Übereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Methode. Man erhält auch genaue Zahlen für den durchschnittlichen Fettgehalt der Milch einer bestimmten Periode, wenn man die täglich entnommenen Proben in der von BABCOCK angegebenen Flasche sammelt u., ohne ein besonderes Antisepticum zuzufügen, nach Ablauf einer bestimmten Zeit die gesammelten Proben der Unters. unterwirft. Das Gerinnen der Milch, welches während der Aufbewahrung eintritt, stört die Ergebnisse nicht, wie aus Kontrollanalysen geschlossen wird, bei denen der Fettgehalt der Durchschnittsprobe sehr gute Übereinstimmung mit dem Durchschnittswert der täglich untersuchten Milchproben zeigte. (Anl. **17**. 227—29. Ottawa.) BODLÄNDER.

H. Kreis, *Über Butteruntersuchungen.* Als unterste REICHERT-MEISSL'sche Grenzzahl für Naturbutter setzte der Ver. schweiz. analyt. Chemiker im Jahre 1888 die Zahl 26 fest, schloſs sich also den Vereinbarungen der bayerischen Chemiker vom Jahre 1885 an. Wie allerwärts beobachtet wurde, kommt auch in der Schweiz Naturbutter vor, die unter jene Grenze herabgeht. Vers. mit Butterproben bündnerischer Abstammung ergaben nachstehende REICHERT-MEISSL'sche Zahlen:

unter	22	bei	3	Proben	= 4%
von	22,1—24	„	18	„	= 24%
„	24,1—26	„	24	„	= 32%
„	26,1—30	„	17	„	= 22,6%
über	30	„	13	„	= 17,3%.

Monatsmittel:

Dezember	Januar	Februar	März	April	Mai
30,3	27,9	28,6	25,4	24,9	23,4.

Juni	Juli	August	September	Oktober	November
24,1	24,7	23,7	22,7	25,2	30,0.

Alle Butterproben von einer 30 übersteigenden REICHERT-MEISSL'sche Zahl stammten von frischgekalbten Kühen. — Der Fett- u. Wassergehalt zeigten folgende extreme Werte:

	Minimum	Maximum
Fett	83,9%	91,7%
Wasser	6,8%	15,0%.

(SchwW. **30**. 449—50. Chur.) HEFELMANN.

H. Droop Richmond, *Die Reichert'sche Methode für Butter etc.* WILSON hat früher (**90**. I. 524) gezeigt, daſs die Dest. von Essigsäure durch die Ggw. von Acetaten in der wss. Fl. beeinfluſst wird, und glaubt, daſs bei der Bestimmung der fl. Fettsäuren in der Butter zwei Beobachter nicht übereinstimmende Zahlen erhalten können, wenn sie nicht gleiche Mengen derselben Alkalien und Säuren für alle Operationen

bis zur Dest. verwenden. Wenn man aber nach den Vorschriften von WOLLNY arbeitet und von 140 ccm 110 ccm abdestilliert, gehen 96—97% der gesamten flüchtigen Fettsäuren über, und die Menge derselben wird durch veränderte Versuchsbedingungen wenig beeinflufst. Bei der Essigsäure liegen die Verhältnisse deshalb anders, als bei der Buttersäure, weil von ersterer nach den Unterss. von DUCLAUX nur 60% aus wss. Lsg. übergehen, wenn von letzterer 96% destillieren. (ChN. **66**. 251. 18/11. 92.) BODLÄNDER.

L. de Koningk, *Notiz über die Bestimmung des Oleïns.* HEHNER hat (**92**. II. 808) angegeben, dafs die auf der verschiedenen Löslichkeit der Bleisalze in Ä. beruhende Trennung der Ölsäure von der Stearin- u. Palmitinsäure ungenau ist. Man kann aber sehr genaue Resultate nach dieser Trennungsmethode erhalten, auch wenn kleine Mengen Ölsäure neben viel festen Fettsäuren zugegen sind, wenn man vor der Überführung in die Bleisalze die Säuren in h. A. l., die Hauptmenge der festen Fettsäuren auskrystallisieren läfst und die Ölsäure in der Mutterlauge bestimmt. Die klare äther. Lsg. des Bleioleats trübt sich zuweilen und setzt einen flockigen Nd. ab, der aus basischem Bleioleat zu bestehen scheint. In solchen Fällen zers. man am besten den Nd. durch HCl, krystallisiert die festen Fettsäuren aus und führt die Säuren der Mutterlauge in die Bleisalze über. Die Bleisalze von Palmitin- und Stearinsäure sind in Ä. absolut unl. — Der Vf. hat, wie er in Bezug auf HEHNER's Arbeit mitteilt, früher (**90**. I. 448) für die Ölsäuren aus Talg, Schweinefett u. Baumwollsamenöl die Jodadditionszahlen 90, 93 und 135 erhalten. (ChN. **66**. 259—60. 25/11. 92.) BODLÄNDER.

L. Weigert, *Beiträge zur Untersuchung von Obstmost.* ERNST KRAMER hatte auf Grund der Unters. von 17 französischen Mostäpfeln behauptet, dafs D. des Saftes bei diesen keinesfalls höher sei, als diejenige der von ihm unters. steirischen Mostäpfeln, und dafs sich die Angabe nicht bewahrheite, dafs die besten französischen Mostäpfel 20 u. mehr Prozent Zucker enthalten. Gegen diese Behauptung KRAMER's erhoben die französischen Chemiker Einspruch. Zur Klärung der Kontroverse teilt Vf. die TRUELLE'schen Unterss. zweier französischen Obstmostsorten (Binet blanc u. Rousse Latour) mit und schliefst daran die Ergebnisse der Analyse einiger österreichischen Obstsorten. — 1. *Truelle's Untersuchungen.* Zur Analyse wurden verwendet am 13/3. 1892 Früchte von Binet blanc und Rousse Latour 1891er Ernte. Die Früchte waren gut erhalten. a. Binet blanc. 12 Früchte wogen 514 g. Maximalgewicht einer Frucht 52,0 g, Minimalgewicht 37 g, Durchschnitt 42,8 g. — b. Rousse Latour. 12 Früchte wogen 607 g. Maximalgewicht einer Frucht 54,0 g, Minimalgewicht 38 g; Durchschnitt 50,5 g. Der Saft der Früchte wurde durch Auspressen der vorher zerriebenen Früchte möglichst vollständig gewonnen und nach Filtration durch weifses Filtrierpapier völlig klar erhalten. Die *Zuckerbestimmung* geschah mit FEHLING'scher Lsg. nach vorgängiger Reinigung des Saftes mittels Bleiessig und Na_2SO_4. 10 ccm FEHLING'scher Lsg. = 0,0465 g Invertzucker. Die *Saccharosebestimmung* geschah in ähnlicher Weise nach Inversion durch verd. HCl. *Gerbstoff* wurde nach LÖWENTHAL-NEUBAUER bestimmt und auf Eichengerbsäure berechnet. Die Bestimmung der *pektinartigen Gummistoffe* geschah nach HAUCHECORNE: 50 ccm Most gefällt mit 50 ccm 90 volumproz. A., Lsg. filtriert durch tariertes getrocknetes Filter, Nd. mit 50—100 ccm A. gewaschen und bei 100° getrocknet. *Säure* u. *Asche* wurden nach bekannten Methoden bestimmt. Zur Ermittelung der *im Mark oder der Pulpe enthaltenen hauptsächlichen Stoffe* wurden von der homogenen Mischung 50 g 24 Stdn. in 300 ccm W. maceriert und auf ein bei 100° getrocknetes, vorläufig tariertes Leinensäckchen gebracht. Die Pulpe wurde nach und nach mit W. ausgewaschen, bis das Filtrat 500 ccm betrug; letzteres wurde wie der Saft analysiert. — Resultate:

Bezogen auf 100 g Saft (Most)	Binet blanc	Rousse Latour
D.	1,0900	1,0903
Invertzucker . . .	15,667	14,824
Rohrzucker	2,533	1,411
Tannin (als Eichengerbsäure) . . .	0,095	0,096
Pektin, Gummi, Eiweifs etc.	1,558	2,109
Säure (als Äpfelsäure)	0,188	0,215
l. Asche	0,275	0,458
unl. Asche	0,073	0,073
W.	79,611	80,854
	100,000	100,000

Bezog. auf 100 g Mark	Binet blanc	Rousse Latour
D.	1,0075	1,0075
Trockensubstanz . .	25,90	26,80
Invertzucker . . .	14,090	13,284
Rohrzucker . . .	1,918	1,566
Tannin (als Eichengerbsäure) . . .	0,098	0,098
Pektin, Gummi, Eiweifs etc. . . .	1,500	1,818
Säure (Äpfelsäure) .	0,192	0,192
l. Asche	0,290	0,360
unl. Asche	0,286	0,248
Mark (Trockensubst.)	7,526	9,234
W.	74,100	73,200
	100,000	100,000

Auf 1 l reinen Most bezogen:

Name	Mittleres Gew. der Frucht	D^{15}.	Invertzucker	Rohrzucker	Vergärbarer Zucker	Tannin	Schleimstoffe	Säure als H_2SO_4 berechnet
Binet blanc	42,8 g	1,090	170,642	27,632	199,728	1,040	17,00	1,507
Rousse Latour	50,5 g	1,090	161,738	15,358	177,904	0,624	23,00	1,695

Beide Sorten zeigen bemerkenswert hohen Zucker- und niedrigen Säuregehalt. Durch spezielle Züchtung wäre der Tanningehalt zu erhöhen. Nach TRUELLE giebt es in Frankreich Obstsorten, welche noch mehr Zucker u. Tannin enthalten. (Forts. folgt.) (ZNH. **6**. 451—54.) HEFELMANN.

O. Miller, *Bestimmung des Indigotins im Indigo des Handels.* Indigodisulfosäure wird durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Isatindisulfosäure übergeführt, welche der weiteren Oxydation, selbst mit konz. Salpetersäure widersteht. Vf. hat auf dies Verhalten eine verbesserte titrimetrische Bestimmung des Indigotins gegründet. Bei den bisher üblichen Verff. legte man nicht genügend Wert darauf, das Indigotin zuerst in seine Disulfosäure überzuführen, ist aber Monosulfosäure vorhanden, so verläuft, wie besondere Versuche des Vf. zeigen, die Oxydation nicht normal; man verbraucht mehr Oxydationsmittel, da die wahrscheinlich zuerst gebildete Isatinmonosulfosäure sehr unbeständig ist und sich weiter oxydiert unter vollständiger Zers. Vf. hat eine grofse Anzahl Bestimmungen ausgeführt und ist dabei zu folgender, zuverlässig erprobten Methode gelangt.

Ungefähr 0,5 g einer Durchschnittsprobe, die nur durch Verreiben einer Anzahl vom Muster losgelöster Brocken hergestellt wird, werden in einer Porzellanschale mit 10 g H_2SO_4 auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt unter zeitweisem Umrühren. Da die gewöhnliche konz. Schwefelsäure leicht etwas wasserhaltig ist, thut man gut, sie mit etwas rauchender Schwefelsäure auf den richtigen Gehalt zu bringen. Die Indigodisulfosäurelsg. wird nun mit W. auf 1 l verd. und gut absitzen gelassen. Zeigt sich, dafs die Lsg. filtriert werden mufs, so nimmt man zuerst weniger W., filtriert, wäscht gut nach und füllt nun erst auf. Ist etwas mehr als 0,5 g von dem Indigo abgewogen, so setzt man noch entsprechend W. zu, so dafs immer 1 l Lsg. 0,5 g entspricht. Zur Titration dient eine $KMnO_4$-Lsg., welche 0,56 g auf 1 l W. enthält. Dieselbe wird am besten in einer grofsen Spritzflasche aufbewahrt. Ihr Titer wird auf bekannte Weise bestimmt. Die Titration geschieht am besten in einem auf

weifses Papier gestellten Becherglase. Man pipettiert 50 ccm der Indigolsg. ab, verd. mit 600 ccm dest. W. und läfst nun aus einer Bürette die $KMnO_4$-Lsg. langsam zutropfen. Die Farbe geht von Blau zu Grün durch Olive in Hell-goldgelb über. Als Endpunkt der Rk. nimmt man am besten das Verschwinden der olivenen Farbe, nicht das Erscheinen der hellgelben, da diese unter Umständen durch andere Beimengungen, z. B. Indigobraun, Indigorot etc. verdeckt sein kann. Der Versuch ergiebt, dafs 1 g kryst. Oxalsäure, ($C_2H_2O_4.2H_2O$), 1,1911 g Indigotin entspricht, daraus berechnet sich 1 ccm der $KMnO_4$-Lsg. = 0,001 2864 Indigotin. Vf. hat dann noch besondere Versuche angestellt, ob verschiedene Mengen der im Indigo gewöhnlichen Verunreinigungen, Indigobraun, Indigorot, Indigoleim, Albumin, Harze und Kohlehydrate Einfluſs auf das Resultat der Analyse haben. Es zeigte sich, dafs dies nicht der Fall ist, wenn genau nach der oben gegebenen Vorschrift verfahren und das Verschwinden der Olivefarbe als Endpunkt genommen wird. Das Indigotin wird eher als alle die anderen Substanzen vom Kaliumpermanganat oxydiert. (Ž. **24**. 1892; Msc. [4.] **6**. II. 888—900.) MUHLERT.

J. A. Müller, *Über die Bestimmung des beim Eindampfen von Wein hinterbleibenden Rückstandes.* Zur genauen Bestimmung des von A. und W. freien Rückstandes von Wein empfiehlt sich am meisten die von MAGNIER DE LA SOURCE vorgeschlagene Eindampfung von 1—1,5 g Wein im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn man eine gröfsere Menge Wein für diese Bestimmung verwenden will, dauert das Eindampfen längere Zeit, und dabei verflüchtigt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum etwas Glycerin. Der Vf. bestimmte die Gewichtsverluste, die der nach 3 Wochen Aufenthalt im Vakuum erhaltene Rückstand bei weiterer Aufbewahrung während 4 Wochen erlitt; dieser Gewichtsverlust rührt von Verdampfung von Glycerin her, und es läfst sich aus ihm berechnen, wie viel Glycerin während der ersten 3 Wochen verdunstet ist. Diese Korrektur mufs bei genauen Bestimmungen angebracht werden, wenn der Gesamtrückstand mehr als 100 mg beträgt; bei diesem Gewicht des Rückstandes ist aber die Korrektur zu vernachlässigen. In ähnlicher Weise berechnet der Vf. die Fehler, welche entstehen, wenn man den Wein bei gewöhnlichem Druck in einer CO_2-Atmosphäre auf dem Wasserbade eindampft. (An. [6.] **27**. 340—52. Novbr. 1892.) BODLÄNDER.

H. Röttger, *Beiträge zur qualitativen und quantitativen Wachsuntersuchung.* Zur Vervollständigung seiner früheren Mitteilungen über diese Frage (**90**. II. 895) bespricht Vf. die Verff. zum qualitativen Nachweis des Talgs u. das Säureverfahren von BENEDIKT und MANGOLD (**91**. I. 847). Die zum qualitativen Nachweis von Talg vorgeschlagenen Methoden von MARX, DONATH und J. KÖNIG erwiesen sich als völlig unbrauchbar; auch bei der früher vom Vf. besprochenen Probe der Pharmakopöe ist es unumgänglich nötig, Gegenproben mit zweifellos reinem Material anzustellen. Mit vollem Recht verweist Vf. auf die bekannte quantitative v. HÜBL'sche Wachsuntersuchungsmethode als die sicherste aller qualitativen und quantitativen Verff. — Die Beobachtung HEHNER's aus dem Jahre 1883, dafs mit Paraffin verfälschtes Wachs stets auch Stearinsäure enthalte (infolge der Verwendung von Paraffinkerzen zur Fälschung), konnte Vf. bestätigen. Bei dieser Gelegenheit bemerkt Vf., dafs bei dem *qualitativen Nachweis der Stearinsäure* die Abscheidung dieser (nach Zugabe von W. zur alkoh. Lsg. und Schütteln) erst oft nach längerem Stehen und erneutem Schütteln in der charakteristischen Weise erfolgt. — Bei der Nachprüfung des Säureverfahrens von BENEDIKT und MANGOLD, das DIETERICH sehr ungünstig beurteilte, ergab sich, dafs dieses Verf. durchweg zuviel Wachs finden läfst, während nach der Methode von v. HÜBL stets nus ein Geringes zu wenig Wachs gefunden wird. Das Plus nach BENEDIKT und MANGOLD erreichte jedoch nie die von DIETERICH angegebene Höhe (überschritt im Mittel 1% nicht). Es liegt nach

Ansicht Vfs. jedenfalls kein Grund vor, die einfachere und nach jeder Richtung hin bewährte Methode v. HÜBL's zu verlassen. (ChZ. **16**. 1837—39.) HEFELMANN.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Der Nachweis von fremden Fetten in Wollfett.* Wollfett, ein Cholesterinfett, läfst sich durch wss. Ätzalkalilaugen nicht verseifen. Vff. fanden indes (was schon lange bekannt ist. D. Ref.), dafs sich Wollfett mit h. alkoh. KOH-Lsg. (bei 100° in geschlossenem Gefäfs) sehr leicht verseifen läfst. Zur Ermittlung der Verseifungszahl von Lanolin erhitzten Verf., 5,3 g Lanolin mit 20 ccm alkoh. KOH-Lsg. (112 g im Liter) in verschlossener, starker 50 ccm-Flasche 2 Stunden auf 100°, lösten die erhaltene kryst., seifenartige M. zu 1000 ccm und titrierten 250 ccm mittels SO_3-Lsg. (0,05152 g pro Kubikzentimeter) und Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Lanolin ergab die Verseifungszahl: 83,44, bezw. 85,36. Das Verf. erlaubt, da die Verseifungszahl des Lanolins noch nicht halb so hoch liegt, wie diejenige der gewöhnlichen Fette, den Nachweis von fremden Fetten im Lanolin. Paraffin und andere KW-stoffe finden sich im unverseiften Teile und lassen sich nach bekannten Verff. bestimmen. Denselben Verseifungswert wie Lanolin lieferten auch alle anderen Wollfette, wenn man den KOH-Wert für die freien Fettsäuren von dem nach obigem Verf. ermittelten Verseifungswert abzieht. — Beleganalysen:

Angewandte Substanz Prozente	Zus. aus dem Verseifungswert berechnet Prozente	Verseifungszahl
Lanolin	—	38,44
75 Lanolin 25 Vaseline	73,7 Lanolin, 23,3 Vaseline	61,48
Adepspräparat	—	198,4
75 Lanolin, 25 Adeps	74,8 Lanolin, 25,2 Adeps	112,04
70 Lanolin, 20 Adeps, 10 Vaseline	68,8Lanolin,21,2Adeps,10Vaseline	97,04
Kokosnufsfett	—	261,6
75 Lanolin, 25 Kokosnufsfett	72,3 Lanolin, 27,7 Kokosnufsfett	123,73
Olivenöl	—	182,5
90 Lanolin, 10 Olivenöl	90,1 Lanolin, 9,9 Olivenöl	93,28

Die englische Pharmakopöe verlangt von Wollfett den F. 37,8—44,4°. Wollfett für medizinischen Gebrauch sollte nach Ansicht der Vff. nicht unter 40° zu schm. beginnen. Die Wollfette des Handels zeigen häufig dunkle Farbe, sowie widerlichen Geruch und enthalten oft viel freie Säure. Allen Anforderungen der deutschen und englichen Pharmakopöe entsprachen nur: Lanolin u. Lanolinum anhydricum. (PZtg. **37**. 704. 712—13. London.) HEFELMANN.

Th. Waage, *Erkennung und Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl.* Vf. giebt einen historischen Überblick über die verschiedenen in dieser Beziehung gemachten Vorschläge und empfohlenen Methoden. Er schliefst seine kritischen Erörterungen mit dem Geständnisse, dafs eine absolut sichere Methode zum Nachweise von Weizen- im Roggenmehle auch heute noch nicht bekannt ist, dafs vielmehr ein solcher ausreichender Nachweis nur als Endergebnis einer Reihe von verschiedenen Prüfungen erreicht werden kann. (PCH. **33**. 716—18. 8/12. 92.) SACHSSE.

C. Ferrier, *Bestimmung der Alkalisulfide (Natriumsulfid) und Hyposulfite und Sulfite im Glycerin der Seifenfabriken.* Das rohe, auf 35—36° Bé. konz. Seifenglycerin enthält noch 8—10% Chloride und Sulfate, welche seinen Wert sehr beeinträchtigen; enthält es aufserdem noch Alkalisulfide, Hyposulfite und Sulfite, so wird es fast unbrauchbar. — Zur Analyse verd. man 50 g Glycerin mit W., neutralisiert ev. mit HCl und füllt auf 500 ccm auf. Diese Lsg. behandelt man bei 60—70° mit 2—3% Blutlaugensalzrückständen (vorher mit verd. HNO_3 und W. gewaschen, getrocknet und im geschlossenen Tiegel bei dunkler Rotglut calciniert) oder mit Blut-

kohle oder, weniger gut, mit Tierkohle. Die Lsg. wird titriert mit 3 Probefil.: 1. $^1/_{10}$ N.-J-Lsg. 2. Neutrale $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (13,3 g $PbCO_3$ in verd. HNO_3-Lsg. gel., Lsg. mit Na_2CO_3 neutralisiert und auf 1 l gebracht). 3. Alkal. $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (13,3 g $PbCO_3$ in verd. HNO_3 gel., Lsg. mit KOH übersättigt bis zur Lsg. des $Pb(OH)_2$ und auf 1 l verd.). 1 ccm der Lsgg. 2 und 3 entspr. 0,0039 Na_2S. — Giebt ein Tropfen Glycerinlsg. auf $Pb(NO_3)_2$-Papier keinen dunkelgelben Fleck mehr, so enthält das Glycerin weniger als $^1/_{10000}$ Na_2S; mit weniger als $^1/_{100000}$ Na_2S erhält man noch einen gelben Fleck, wenn man etwas Glycerinlsg. in ein Kölbchen giebt, 4—5 Tropfen HCl und eine Fingerspitze $NaHCO_3$ zusetzt, erhitzt und mit $Pb(NO_3)_2$-Papier die Dämpfe prüft. — *Hyposulfite, Sulfite.* Man versetzt die Glycerinlsg. mit $BaCl_2$ und filtriert von etwaigem $BaCO_3$, $BaSO_4$ und $BaSO_3$ ab. Das Filtrat versetzt man mit 2—3 Tropfen HCl und etwas $KMnO_4$. Bei Ggw. von $^1/_{10000}$ und weniger Hyposulfit tritt deutliche Trübung ein. Im Nd. weist man Sulfit mit J und Stärke nach. — *Quantitativ* bestimmt man die *Sulfide* in 25 ccm Lsg. mittels der $Pb(NO_3)_2$-Lsg. unter Tüpfeln auf Pb-Papier. In dem Filtrate vom PbS-Nd. bestimmt man nach Zusatz von etwas $NaHCO_3$ die Gesamtmenge der Sulfite, Hyposulfite und anderen reduzierenden Substanzen mit $^1/_{10}$ N.-J-Lsg. In weiteren 25 ccm fällt man die Sulfide, wie angegeben, mit titrierter $Pb(NO_3)_2$-Lsg., filtriert und versetzt die klare Fl. mit 3—4 ccm konz. $SrCl_2$-Lsg., filtriert nach 10 Minuten und bestimmt im Filtrate mittels J das Hyposulfit. Sulfit ermittelt man aus der Differenz des ersten und zweiten jodometrischen Versuchs. — Bei Ggw. von Cyaniden, Nitriten und Ferrosalzen fällt man in 25 ccm die Sulfide mit alkal. Pb-Lsg. (berechneter Menge), filtriert, erhitzt das Filtrat nach Zusatz von 2 ccm HCl auf 100° und läßt erkalten. Man neutralisiert durch Na_2CO_3, fügt etwas $SrCl_2$-Lsg. hinzu, um SO_3 zu fällen, filtriert, läßt $^1/_4$ Stunde stehen und titriert mit J-Lsg. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Titration ergiebt das Hyposulfit. — Im Großen reinigt man das Glycerin von S-Verbb. mit $FeSO_4$, fällt das Fe durch wenig CaO in der Siedehitze, dekantiert, schlägt das vom Glycerin gel. CaO durch Na_2CO_3 nieder, neutralisiert mit HCl und dampft es ein. Zur Zers. der Sulfite und Hyposulfite operiert man mit einer berechneten Menge Chlorkalk, um alle Sulfite und Hyposulfite in Sulfate überzuführen. Man nimmt die Oxydation bei 70—80° vor und rührt dabei kräftig um. (ChZ. 16. 1840.) HEFELMANN

Ferdinand Simand, *Bestimmung des Traubenzuckers im Leder.* Bei der Bestimmung des einem Leder zur Beschwerung zugesetzten Traubenzuckers ist zu beachten, daß die mit vegetabilischen Gerbstoffen gegerbten Leder reduzierende Stoffe enthalten, die, je nach der Natur des Gerbstoffs und dem Grade des Auswaschens 0,2—1,3% Traubenzucker entsprechen, u. daß ferner der Gehalt der zur Beschwerung zugesetzten Sirupe oder festen Substanzen an W. 9—18% beträgt. Es werden drei Methoden zur Bestimmung des zugefügten Traubenzuckers angewandt. 1. Das Leder wird, wenn es gefettet ist, mit PAe. vom Fett befreit und dann mit W. von 60° digeriert und filtriert. In einem Teil des Filtrats wird der Rückstand u. die Asche bestimmt und daraus der Aschengehalt und der „Auswaschverlust organ. Natur" ermittelt. In einem anderen Teil des Filtrates entfernt man durch Kochen mit frisch geglühter Magnesia den Gerbstoff, bestimmt den Rückstand des Filtrates und erhält so die Menge der durch MgO nicht fällbaren Körper. Das Verhältnis dieser zu dem organischen Auswaschverlust ist nach der Natur des Gerbmaterials verschieden und beträgt bei Fichtengerbung 40—50, bei Eichengerbung 30—40, bei der österreichischen Terzengerbung (Valonea-Knoppern, Angerbung: Fichte) 35—45, bei Quebrachogerbung 20 : 100. Wenn man die Art des Gerbeprozesses an dem Leder erkennen kann, so berechnet man aus den durch MgO fällbaren Stoffen den natürlichen Gehalt an den nicht fällbaren Stoffen, zieht letztere von den gefundenen nicht fällbaren Stoffen ab und erhält so die Menge des trockenen Beschwerungsmittels. Man rechnet dieselben

auf den Wassergehalt des Leders um, da die Beschwerungsmittel auch durch einen gewissen Wassergehalt das Gewicht des Leders vermehren. Fichtengerbung läfst sich an der Grünfärbung der MgO erkennen, Eichen- und Quebrachogerbung können bei mangelnder Übung verwechselt werden, und es ist daher besser, eine Bestimmung des reinen Traubenzuckers im Magnesiafiltrate auszuführen.

2. Beim Kochen des Magnesiafiltrates mit FEHLING'scher Lsg. fällt auch aus den gelösten Magnesiumsalzen etwas Magnesia mit, und man mufs deshalb den Cu_2O und MgO enthaltenden Nd. mit verd. HCl aufnehmen, mit H_2S das Kupfer fällen, als Cu_2S gewichtsanalytisch bestimmen und aus dem Kupfer den Traubenzucker berechnen. Der Traubenzucker rührt aber zum Teil von dem Gerbmaterial her, und man berücksichtigt dies, indem man aus den durch MgO nicht fällbaren Körpern den natürlichen Traubenzucker berechnet und in Abzug bringt. 100 Teile von MgO nicht fällbare Körper entsprechen bei Fichtengerbung 16—21, bei Eichengerbung 10—18, bei Valoneagerbung 11—21 Teilen Traubenzucker. Der Traubenzucker, der zur Beschwerung zugesetzt ist, kommt meist in Form eines Sirups von 32—35% Gehalt Traubenzucker zur Anwendung. Um aus dem Überschufs des Traubenzuckers über den zu dem Gerbstoff vorhandenen die Beschwerung zu ermitteln, mufs man deshalb diesen Überschufs mit 3 multiplizieren.

3. Man kann auch die Menge des Beschwerungsmittels durch Inversion des Wasserauszuges des Leders ermitteln. Man extrahiert das, wenn nötig, entfettete Leder mit W., fällt den Gerbstoff etc. durch Bleiessig, den Überschufs des Bleies aus dem Filtrat durch Natriumsulfat, kocht mit verd. HCl und bestimmt den Invertzucker durch FEHLING'sche Lsg. Berechnet man den nach der Inversion erhaltenen Nd. von Cu_2O auf wasserfreien Invertzucker, so erhält man nach Abzug des Zuckers des Gerbmittels die Gesamtmenge der Trockensubstanz des zugesetzten Beschwerungsmittels, wie Verss. mit verschiedenen Traubenzuckersirupen und mit festem Traubenzucker ergaben. Für die Berechnung des Invertzuckers aus dem Kupfer giebt der Vf. eine Tabelle. — Wenn man nach der Methode 2 arbeitet, erhält man etwas zu wenig Zucker, weil der MgO-Nd. kleine Mengen Zucker mitreifst. (ZAng. 1892. 386—89. 15/11. 92. Wien. Lab. d. k. k. Versuchsanstalt für Lederindustrie.) BODL.

Patente.

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung von o-Äthoxy-ana-benzoylamidochinolin.* Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das im Hauptpatente Nr. 60 308 beschriebene o-Äthoxy-ana-amidochinolin, bezw. auf dessen salzsaures Salz in der Hitze oder in Ggw. von Natronlauge auf die in W. suspendierte Base in der Kälte gewinnt man das o-Äthoxy-ana-benzoylamidochinolin, welches, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 206° schm. Es besitzt antipyretische und antineuralgische Eigenschaften. (Pbl. **13**. 1006. DRP. 65 111. 10/1. 92. — III. Zus.-Pat. zu 60 308. 12/3. 91.; C. **92**. I. 421 u. II. Zus.-Pat. zu 65 110. S. 72.)

L. G. Dyes, Bremen, *Elektrolytische Zugutemachung von Erzen und Hüttenprodukten, welche Silber und andere Metalle enthalten.* Das Hauptpatent Nr. 53 782 ist dahin abgeändert, dafs statt der unlöslichen Kohleanoden solche, die Eisen oder Schwefeleisen enthalten, verwendet werden. Das hierbei sich bildende Eisenchlorid wird sodann zur Auslaugung kupfer- und silberhaltiger Erze verwendet und das entstandene Eisenchlorür durch Einblasen von Luft, Kupferoxyd oder Kupferoxydul, bezw. Alkalien, Erdalkalien oder Carbonate aus den silber- und kupferhaltigen Lsgg. entfernt. (Pbl. **13**. 968. DRP. 64 601. 13/12. 88. — Zus.-Pat. zu 53 782. 2/3. 88.)

Schlufs der Redaktion: den 27. Dezember 1892.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 3. 18. Januar.

Apparate.

W. A. Noyes, *Ein wirksamer Kühler für flüchtige Flüssigkeiten u. für Wasseranalyse.* Der Apparat (Fig. 4) beruht auf dem Prinzip des Apparates von Evers (92. I. 260), besitzt aber den Vorzug, leicht hergestellt werden zu können. Man biegt ein Glasrohr, das doppelt so lang ist, wie das äufsere Kühlerrohr u. dessen äuferer Durchmesser weniger als halb so grofs ist, wie der innere des unteren Kühlerrandes, scharf um, so dafs sich die beiden Schenkel berühren, wobei die gebogene Stelle den

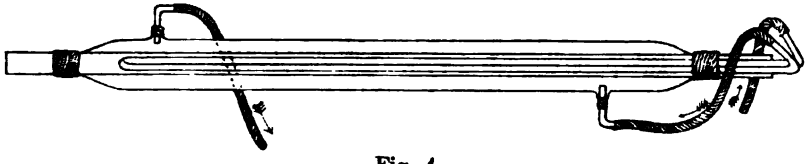


Fig. 4.

Durchfluſs des Wassers nicht verhindern darf. Das Rohr wird in dem äufseren Kühlerrohr befestigt, die beiden Enden werden um 45° nach oben gebogen, und die Verb. mit Kautschukschläuchen wird so hergestellt, wie es in der Zeichnung angegeben ist. Das W. tritt in das innere Rohr ein und von diesem in das äufsere in der Richtung der Pfeile. Der Apparat leistet namentlich für die NH_3-Bestimmung bei der Wasseruntersuchung gute Dienste. (JACh. **6**. 511—12. Sept. 1892; Rose Polytechn. Inst.) Bodländer.

L. Spiegelberg, *Neuer Schüttelapparat für Laboratorien.* Der Apparat (Fig. 5a) eignet sich zum Auflösen des Zuckers zum Polarisieren, zum Ausschütteln der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia oder für ähnliche Zwecke. Die auf der Holzplatte *a* befestigte eiserne Tragstange *b* hat an ihrem etwas abgeplatteten Ende eine nach unten etwas erweiterte runde Öffnung *c*, durch welche die

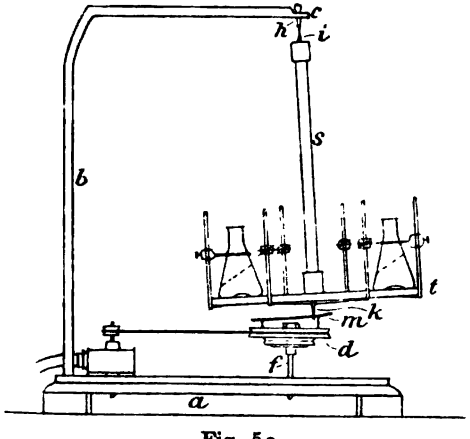


Fig. 5a.

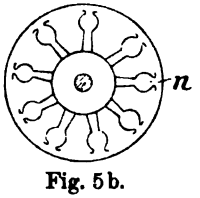


Fig. 5b.

hölzerne Stange *s* hindurchgeschoben und mittels der Schraube *h* festgehalten wird. An der Stange ist das Schüttelbrett *t* befestigt, in dessen Mitte sich der eiserne

Stift *k* befindet. Eine Messingscheibe *m* wird durch die Kurbelscheibe *d*, die sich um den eisernen Zapfen *f* dreht, in kreisförmige Bewegung versetzt. *m* enthält in verschiedenen Abständen vom Mittelpunkt sechs runde Öffnungen, durch deren eine *k* geschoben wird. — Beim Drehen der Kurbelscheibe, das durch eine RABE'sche Laboratoriumsturbine vorgenommen werden kann, wird das Schüttelbrett mehr oder minder heftig bewegt, je nachdem die Öffnung, in die *k* hineingeschoben ist, vom Mittelpunkt der Scheibe mehr oder weniger entfernt ist. Zum Auflösen des Normalgewichtes Zucker kann man auch das Schüttelbrett Fig. 5 b benutzen, welches kleinere Dimensionen hat, und bei welchem die Kölbchen durch die Messingklammern *n* festgehalten werden. Der Apparat ist von Dr. G. MÖRIES in Magdeburg oder vom Vf. zu beziehen. (ZAng. 1892. 699—700. Magdeburg. 1/12. 92.) BODL.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Sydney Young, *Bestimmung des kritischen Volumens.* Die vom Vf. früher angegebenen (**92.** II. 772) Daten bedürfen einer Korrektion. Es hat sich herausgestellt, daſs eine direkte Bestimmung des kritischen Volumens mit sehr groſsen Unsicherheiten behaftet ist, daſs man es aber ziemlich sicher nach einer von CAILLETET und MATHIAS (Cr. **102.** 1202) mitgeteilten Regel berechnen kann, nach welcher das arithmetische Mittel zwischen der Dichte des gesättigten Dampfes und derjenigen der Flüssigkeit mit der Temperatur linear abnimmt; extrapoliert man diesen Mittelwert für die kritische Temperatur, so erhält man die kritische Dichte. Die folgende Tabelle enthält die revidierten kritischen Daten der untersuchten Substanzen.

Substanz.	Formel.	Temperatur in absol. Zählung.	Druck in Millimeter.	Volum.
Fluorbenzol	C_6H_5F	559,55	33912	2,822
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	633	33912	2,731
Brombenzol	C_6H_5Br	670	33912	2,059
Jodbenzol	C_6H_5J	721	33912	1,713
Benzol	C_6H_6	561,5	36395	3,293
Kohlenstofftetrachlorid .	CCl_4	556,15	34180	1,799
Zinnchlorid	$SnCl_4$	591,7	28080	1,347
Äther	$(C_2H_5)_2O$	467,4	27060	3,801
Methylalkohol	CH_3OH	513,0	59760	3,697
Äthylalkohol	C_2H_5OH	516,1	47850	3,636
Propylalkohol	C_3H_7OH	536,7	381.0	3,634
Essigsäure	CH_3COOH	594,6	43400	2,846

Berechnet man aus obigen Daten das Verhältnis der wirklichen zur aus den Gasgesetzen theoretisch berechneten Dichte beim kritischen Punkte, so ergiebt sich die kritische Dichte für die obigen Substanzen etwa 3,8 mal so groſs, als dem idealen Gaszustande entspricht; nur die Alkohole und Essigsäure liefern etwas höhere Werte (4,0 bis 5,0). (PMg. [5] **34.** 503—7. Dez. 92. Bristol.) NERNST.

Sydney Young und **G. L. Thomas**. *Bestimmung der kritischen Dichte.* Nach der Regel von CAILLETET und MATHIAS (s. o.) wurden die kritischen Dichten folgender Ester bestimmt:

	Kritische Dichte	Kritische Temperatur
Methylformiat	0,3494	214,0°
Methylacetat	0,3255	233,7°
Äthylformiat	0,3232	235,3°
Äthylacetat	0,3081	250,1°
Methylpropionat	0,3123	257,4°

(PMg. [5.] **34.** 507—10. Dez. 92. Bristol.) NERNST.

Sydney Young, *Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten bei gleichem Drucke.* Die Berechnung einer Anzahl Beispiele lehrt, dafs im allgemeinen die Formel von RAMING und YOUNG:

$$\frac{T'}{T''} = \frac{T_0'}{T_0''}(1 + c(T' - T_0'')),$$

worin T_0' und T_0'' die zum gleichen Normaldruck, T' und T'' die zum gleichen beliebigen Druck gehörigen Siedetemperaturen zweier Fll. in absoluter Zählung bedeuten, und c eine Konstante darstellte, bessere Dienste leistet, als die Formel von COLOT (Cr. **114**. 653), wonach:

$$T' = AT'' + B$$

(A und B zwei Konstante) sein soll (letztere Formel ist übrigens schon 1878 von DÜHRING angegeben worden! d. Ref.); die zweite Formel empfiehlt sich wegen ihrer Einfachheit zur Interpolation, wenn es sich um kleine Variationen des Druckes handelt. (PMg. [5.] **34**. 510—15. Dez. 92. Bristol.) NERNST.

Paul Walden, *Über die Affinitätsgröfsen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution derselben.* II. *Tricarbonsäuren.* Es wurden nach der OSTWALD'schen Methode folgende Affinitätsgröfsen bestimmt:

	K.		K.
Tricarballylsäure	0,022	Äthenyltricarbonsäure	0,32
Methyltricarballylsäure	0,032	Propenyltricarbonsäure	0,305
Äthyltricarballylsäure	0,032	Butenyltricarbonsäure	0,307
Propyltricarballylsäure	0,031	Isobutenyltricarbonsäure	0,334
Isopropyltricarballylsäure	0,043	α-β-Dimethyläthenyltricarbons.	0,503
p-Tetramethyltricarballylsäure	0,0098	Benzyläthenyltricarbonsäure	3,2
α-Tetramethyltricarballylsäure	0,0111	Äthylmethylcarboxylglutarsäure	0,794
Citronensäure	0,082	Propylmethylcarboxylglutarsäure	1,02
Akonitsäure	0,136	Benzylmethylcarboxylglutarsäure	1,5

Bei allen diesen Tricarbonsäuren verläuft in dem untersuchten Intervall die Dissociation nach dem Schema:

$$RH_3 = \overset{-}{R}H_2 + \overset{+}{H}.$$

Vf. zieht aus dem Beobachtungsmaterial folgende Schlüsse: 1. Unter den isomeren Säuren sind diejenigen stärker, in denen von den drei Carboxylen zwei an einem Kohlenstoffe sitzen, gegenüber der Konfiguration mit symmetrisch an getrennten Kohlenstoffen befindlichen Carboxylgruppen; 2. die Substitution des Wasserstoffes durch Alkylradikale bewirkt in den symmetrisch gebauten Tricarbonsäuren eine Steigerung der Konstanten; in den asymmetrisch konstituierten Säuren bewirkt die gleiche Substitution von dem zwei Carboxyle haltenden Kohlenstoff aus eine noch intensivere Erhöhung von K.; 3. ebenfalls erhöhend auf die Konstanten wirkt die Wandlung der einfachen in die Doppelbindung, sowie die Einführung in Hydroxylgruppen. (ZP. **10**. 563—79. 22/11. 92. Riga.) NERNST.

Paul Walden, *Über die Affinitätsgröfsen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution derselben.* III. *Monocarbonsäuren.* Zur Untersuchung gelangte eine grofse Zahl von Derivaten der Essig-, Propion-, Butter- und Isobuttersäure; eine Aufzählung der mannigfachen Resultate, welche sich hierbei ergeben, mufs unterbleiben und seien nur folgende Regelmäfsigkeiten angeführt, welche die Anilido-, Toluido- und Naphtalidoderivate der vier untersuchten Säuren betreffen: In der α-Stellung erfolgt 1. stets eine Steigerung der Konstanten durch die Einführung des Anilido-, o-Toluido-, α- und β-Naphtalidorestes; dagegen 2. durchweg eine Er-

niedrigung beim Eintritte des p-Toluidorestes; jedoch erlangen 3. durch die weitere Einführung eines Acetylradikals auch die p-Toluido-α-säuren eine um mehr als das Zehnfache die Muttersubstanz übersteigende Konstante, wodurch die krassen Unterschiede zwischen den p- und o-Toluidosäuren ausgeglichen werden.

Bei der β-Substitution hingegen führen sowohl Anilido-, als auch o- und p-Toluidoradikale stets eine erhebliche Depression der Konstanten der Muttersubstanz herbei.

Es kann demnach ein und dasselbe Radikal bald negativierend, bald positivierend auf die Carboxylgruppe wirken, was nur von seiner relativen Stellung abhängt; am stärksten negativierend wirkt sowohl von der α- als auch von der β-Stellung aus gerade dasjenige Radikal (o-C_7H_7NH), in welchem die stark positive CH_3-Gruppe am benachbarsten zur Carboxylgruppe steht, das entgegengesetzte gilt für das in der p-Stellung methylierte Anilin (p-$CH_3.C_6H_4NH$—), während gewöhnlich gerade die Substitution in der p-Stellung die geringste Rückwirkung auf die Konstanten äufsert, und hiernach für die p-Toluidoderivate eher eine grofse Annäherung an die Anilidoderivate sich erwarten liefs. (ZP. **10**. 638—64. 12/11. 92. Riga.) NERNST.

Julius Petersen, *Einige Versuche, die physischen Verhältnisse der Metallammoniakverbindungen betreffend.* Die Untersuchung der wss. Lsgg. auf ihren Gefrierpunkt und auf ihr galvanisches Leitungsvermögen lehrte übereinstimmend, dafs das normale (elektrolytisch nicht dissociierte) Molekül nur ein Atom Cr‴, Co‴, Rh‴ oder Pt″ enthält; die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation nach obigen beiden Methoden lieferte gute Übereinstimmung. (ZP. **10**. 580—92. Kopenhagen.) NERNST.

G. Bakker, *Über eine Eigenschaft der Verdampfungswärme.* Die Verdampfungswärme sinkt in der Nähe des kritischen Punktes rapide auf Null, so dafs man hier setzen kann:

$$\frac{dr}{dT} = -\infty.$$

Unter der Annahme, dafs die kinetische Energie der Moleküle einer Fl$_t$ u. ihres Dampfes eine blofse Temperaturfunktion ist, wird:

$$r = x\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right) + p(s - \sigma),$$

worin s das spezifische Volum des Dampfes, σ das der Fl., p den Dampfdruck und x eine Konstante bedeutet; die Formel bewährt sich für Stickstoffoxydul bis in die Nähe des kritischen Punktes (36,4°), woselbst sie ebenfalls:

$$\frac{dr}{dT} = -\infty$$

liefert. (ZP. **10**. 558—62. 22/11. 92. Schiedam.) NERNST.

E. Jannettaz, *Notiz über die Fortpflanzung der Wärme in Krystallen.* Auf Grund der Untersuchung von 71 optisch einaxigen Mineralien stellt der Vf. das Gesetz auf: *Die grofse Axe der isothermen Ellipsen ist parallel zur Spaltbarkeitsrichtung oder zur Resultante der Spaltungsrichtungen, die kleine Axe senkrecht dazu.* Unter „Resultante der Spaltungsrichtungen" versteht der Vf. bei pyramidaler oder rhomboedrischer Spaltbarkeit die Richtung der Vertikalaxe oder die senkrechte dazu, je nachdem die pyramidalen oder rhomboedrischen Spaltungsrichtungen mit der Vertikalaxe oder mit der Basis einen Winkel bilden, der kleiner als 45° ist. Unter den untersuchten Mineralspezies, über deren Verhältnisse ausführliche Tabellen Aufschlufs geben, lieferten nur fünf unklare oder dem formulierten Gesetz widersprechende Resultate. (BMfr. **15**. 133—44. 26/10. [9/6.*] 92. Paris.) NIES.

Organische Chemie.

L. Maquenne, *Darstellung von Perjodäthylen.* Neuerdings (**92**. II. 392) hat Moissan eine Methode zur Darst. dieser Verb. beschrieben, noch leichter erhält man dieselbe aber nach dem Vf., wenn man Jod auf Acetylen in alk. Lsg. einwirken läfst. Wenn man zu einer wss. Lsg. von Acetylen zuerst überschüssiges Kali u. dann Jod in kleinen Mengen zusetzt, so fallen krystallin. Flocken des gesuchten C_2J_4 aus. Man braucht also nur Bariumcarbid (vgl. **92**. II. 964) bei Ggw. von Jod mit W. zu behandeln, um zu demselben Ergebnis zu gelangen. In eine Flasche mit ebenem Boden u. 250 ccm Inhalt bringt man zunächst 30 g rohes Bariumcarbid, dann ebensoviel Jod und 75—100 ccm Bzl. Man setzt tropfenweise sehr langsam W. zu, so dafs nur schwaches Aufbrausen und geringe Temperaturerhöhung eintritt, und schüttelt gut um. Die Operation ist vollendet, wenn das W. keine Wirkung mehr hat. Magnesia und Jodbarium bilden dann unter der orangegelbgefärbten Benzolschicht eine breiige Masse. Man gieſst das Bzl. ab, erschöpft den Rückstand mit sd. Bzl. u. destilliert schliefslich das Bzl. ab. Das zurückbleibende Kohlenstoffjodid wird mit wenig A. gewaschen und endlich aus sd. Bzl. umkrystallisiert. Man erhält 20% des angewandten Bariumcarbids an Kohlenstoffjodid. Dasselbe schm. bei 192° (korr.). (BPar. [3.] **7**. 777—78. 5/12. 92.) Sachsse.

Rudolph Fittig, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Joh. Wislicenus: „Über die Bromadditionsprodukte der Angelikasäure und Tiglinsäure"* (**92**. II. 965). Vf. wendet sich zunächst gegen den Vorwurf, dafs die von ihm gemachten Angaben äufserst unzuverlässig seien. Die von Wislicenus benutzte Bestimmungsmethode der quantitativen Verhältnisse von Tiglinsäuredibromid und Angelikasäuredibromid in Gemengen ist eine indirekte Ausschüttelungsmethode, welche u. a. den Einfluſs, den die Körper in einem Gemenge auf ihre beiderseitige Löslichkeit ausüben, unberücksichtigt läfst, und welche jede andere saure Verunreinigung, wie Bromwasserstoff, Angelikasäure, Tiglinsäure als die äquivalente, demnach mehrfache Quantität von Angelikasäuredibromid in Rechnung bringt. So konnte Wislicenus in dem Preſsrückstand, welcher nach Vf. im wesentlichen aus Tiglinsäuredibromid besteht, nur 18,25% Tiglinsäuredibromid und 81,75% Angelikasäuredibromid finden. Letzteres Verhältnis ist nach dem, was Wislicenus selbst über den Einfluſs des Lichtes, der Mischungsfolge und des Bromüberschusses auf diese Rk. sagte, unmöglich, da der betr. Vers. vom Vf. an einem hellen Tage im Juni auf einem Arbeitsplatze direkt unter einem Fenster an der Nordseite des Institutes ausgeführt, hierbei das Brom (kein Überschufs) zu der Säurelsg. zugegeben wurde, und das Ganze noch einige Stunden im hellen Lichte stehen blieb. Unter den gleichen Bedingungen erhielt Wislicenus selbst Produkte von 88,74% und 89,63% Tiglinsäuredibromid. — In zweiter Linie macht Vf. J. Wislicenus den Vorwurf, dafs man, wenn man nicht beide Abhandlungen vergleicht, infolge der Weise der Besprechung eine unrichtige Vorstellung der Abhandlung des Vfs. erhalten mufs. Es kam Vf. nur darauf an, die Richtigkeit seiner von Wislicenus angezweifelten Angaben zu prüfen, weshalb sich die Unters. auch auf das von Pückert erhaltene sogenannte Angelikasäuredibromid erstreckte. Dafs letzteres durch Tiglinsäuredibromid verunreinigt war, wie Vf. festgestellt hatte, wurde durch die Verss. von Wislicenus selbst bestätigt. (A. **273**. 127—32. 24/11. [23/10.] 92.) Wachter.

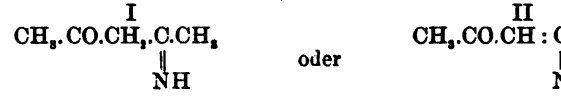
Gasselin, *Einwirkung von Borfluorid auf Trimethylborat* $B{\equiv}(OCH_3)_3$. Vf. erhielt das *Monofluorhydrin*, $B{<}^{F}_{(OCH_3)_2}$, u. das *Difluorhydrin*, $B{<}^{F_2}_{OCH_3}$. Diese Verbb. entstehen bei Einwirkung von Borfluorid auf Methylalkohol. Die *Fluoroxyborsäure*,

$BF_3O_3H_4$, D. 1,1574, K. 92° unter 3 cm Quecksilberdruck, die bei Einw. von BF_3 auf Methylalkohol als Rückstand bleibt, ist keine bestimmte Verb., sondern ein Gemisch der durch Hydratation des BF_3 entstehenden Säuren:

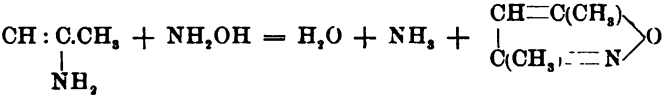
$$2BF_3 + 3H_2O = 2HF + BF_4H + B(OH)_3.$$

Die Zers. der molekularen Verb. $BF_3.(CH_3)_2O$ führt ebenfalls zur Entstehung derselben Säuren in demselben Verhältnis. Vf. erwähnt sodann die besondere Wirkung der alk. Fluorborate auf Kalksalze, die in CaF_2 und freie HF zers. werden. Um alles Fluor bei der Analyse dieser Verbb. zu fällen, muſs man diese freie HF absättigen, damit sie sich mit dem Ca-Salze umsetzt. Diese Bemerkung gilt auch für die Analyse des Difluorhydrins, das als Zersetzungsprod. mit W. Fluorborsäure und Borsäure giebt. (BPar. [3.] **7**. 754. [22/7.] 5/12. 92.). SACHSSE.

A. u. C. Combes, *Einwirkung von Ammoniak und von Aminen der Fettreihe auf Acetylaceton (Pentandion 2, 4)*. Nach früheren Beobachtungen eines der Vff. bildet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Pentandion mit sehr starker Entw. von Wärme ein weiſses, unbeständiges Additionsprod., $C_5H_8O_2.NH_3$. Diese Substanz zers. sich von selbst oder in Wasserbadtemperatur in W., und eine neue Substanz, C_5H_9NO, die bei 43° schm. und bei ungefähr 209° sd. Die Konstitution derselben kann durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt werden:



Die Verb. ist in W. ll., die Lsg. ist vollständig neutral, erhitzt man dieselbe, so findet Wasseraufnahme statt, und Acetylaceton und Ammoniak werden zum Teile regeneriert. Säuren bewirken diese Rk. augenblicklich, sobald sie verd., also wasserhaltig sind. Leitet man dagegen in eine trockne äth. Lsg. des *Acetylacetonamins* (Amino-2-pentanon 2, 4) HCl, ein, so entsteht ein weiſser Nd. des Chlorhydrats, $(C_5H_9NO)HCl$, das indes sehr unbeständig ist und an trockner Luft HCl verliert. Behandelt man aber eine alkoh. Lsg. des Acetylacetonamins mit einer alkoh. Lsg. von Kupferacetat, so erhält man ein schön krystallisierendes Salz $(C_5H_8NO)_2Cu$. Behandelt man Acetylacetonamin mit Hydroxylaminchlorhydrat und geschmolzenem K-Acetat, so entwickelt sich NH_3, und man erhält *Dimethyloxazol* und einen festen Rückstand. Die Rk. zur Bildung des Oxazols verläuft also nach der Gleichung:



Der feste Rückstand schm., aus Ä. unkrystallisiert, bei 149—150° u. besteht aus dem Dioxim des Acetylacetons.

Um die Konstitution des durch Ammoniak und Acetylaceton erhaltenen Körpers aufzuklären, haben Vff. auch Amine der fetten Reihe auf Acetylaceton einwirken lassen. *Äthylamin* wirkt genau wie Ammoniak. Es entsteht zuerst ein festes Additionsprod., bei Erwärmung findet Entwässerung statt, und man erhält eine bei 210—215° sd. Fl., von ähnlichem Geruche, wie Acetylacetonamin, und von der Zus. $C_5H_7ONHC_2H_5$. Nach dieser Verb. kann man indes noch nicht zwischen den beiden fraglichen Formeln

entscheiden, und Vff. liefsen daher Diäthylamin auf Acetylaceton einwirken, wobei eine bei 155—156° unter 24 mm Druck sd. Fl. von der Zus. $C_5H_7O.N(C_2H_5)_2$ erhalten wurde, die nur analog dem Schema II konstituiert sein kann. Trimethylamin reagiert nicht mehr auf Acetylaceton, so dafs die Rk. auf die primären und sekundären Amine beschränkt bleibt.

Bei Einw. von Ammoniak auf Methylacetylaceton tritt ebenfalls lebhafte Rk. ein, das Prod. schm. bei 105°, und seine Existenz zeigt, dafs, solange noch ein bewegliches H-Atom vorhanden ist, das Ammoniak u. die primären u. sekundären Amine lebhaft reagieren. Dies ist aber nicht mehr der Fall, wenn dieses H-Atom wie im Dimethylaceton, $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CH_3$, zum Verschwinden gebracht ist. Dieses Dimethylacetylaceton haben Vff. dargestellt, indem sie Methylacetylaceton mit der theoretischen Menge Na-Äthylat, das in der möglichst geringen Menge absol. A. gelöst war, behandelten. Hierbei bildet sich eine krystallinische Na-Verb. des Methylacetylacetons, die dann weiter mit Jodmethyl behandelt wird. Das Dimethylacetylaceton ist eine farblose Fl., die zwischen 175—177° sd., und die nicht mehr mit Ammoniak reagiert. Hieraus folgt, dafs die Prodd. aus der Einw. von Ammoniak oder von Aminen auf die Diketone durch das mit II bezeichnete obige Schema dargestellt werden.

Läfst man Jodmethyl auf Acetylacetonamin einwirken, so bildet sich Jodammonium und Methylacetylaceton (neben einem Rückstande, der aus einem Gemisch von Jodmethylaten von Hydropyridinbasen besteht, das noch nicht getrennt wurde). Die Entstehung des Methylacetylacetons kann man sich erklären, indem man zunächst Addition von Jodmethyl an das Acetylacetonamin annimmt:

$$CH_3.CO.CH:\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}.CH_3 + CH_3J = CH_3.CO.\overset{\displaystyle CH_3J}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}.\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}.CH_3$$

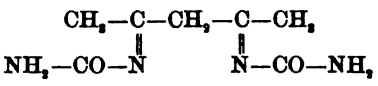
Durch die Wirkung des W., das aus der Entstehung der erwähnten kondensierten Basen herzuleiten ist, auf dieses Additionsprod. würde dann Jodammonium und Methylacetylaceton entstehen.

Die Einw. von Wärme auf Acetylacetonamin ist nicht ohne Analogie mit der des Jodmethyls. Das Acetylacetonamin destilliert ohne Zers. Erhält man es aber in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden nahe seinem K. auf 220°, so bildet sich W., Ammoniak und eine bei 85° schm. Substanz $C_{15}H_{18}N_2$. Die Bildung dieser Base erklärt sich durch die Gleichung:

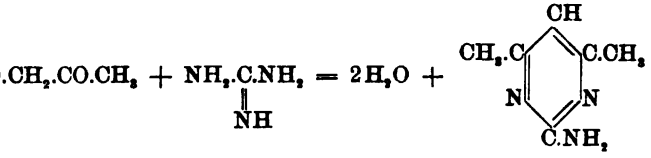
$$3C_5H_9NO = C_{15}H_{18}N_2 + 3H_2O + NH_3.$$

Gleichzeitig bilden sich noch andere Basen, die noch O-haltig sind und wahrscheinlich Zwischenprodd. zwischen dem Acetylacetonamin und der O-freien Base darstellen. (BPar. [3.] **7**. 778—88. 5/12. 92.) SACHSSE.

A. u. C. Combes, *Einwirkung der Diamine auf Acetylaceton* (Forts. der früheren Arbeit **89**. II. 133, deren Angaben hier zum Teil wiederholt werden.) Eine Verb. zwischen *Acetylaceton und Harnstoff* ist neuerdings von EVANS erhalten worden. Vff. haben dieselbe Verb. schon vor längerer Zeit dargestellt, ohne sie beschrieben zu haben, sie überlassen daher EVANS die Priorität dieser Entdeckung u. beschränken sich auf die Mitteilung ihrer Darstellungsweise. Man erwärmt 1 Mol. Acetylaceton mit 2 Mol. Harnstoff im Wasserbade und krystallisiert das Prod. aus A. um. Die Analyse ergab $C_7H_{12}N_4O_2$, woraus sich ergiebt, dafs die beiden Carbonyle des Acetylacetons mit 2 Mol. Harnstoff reagiert und die Verb.



erzeugt haben. Behandelt man *Acetylaceton mit Guanidincarbonat*, so entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur CO_2, und diese Entwicklung wird beim Erwärmen im Wasserbade sehr lebhaft. Das aus W. umkrystallisierte Prod. schm. bei 153° und hat die Zus. $C_6H_9N_3$. Die Rk. verläuft also nach:



und die entstehende Substanz ist ein *Amino-2-dimethyl-4,6-pyrimidin* oder γ-Diazin. Stellt man eine konz. wss. Lsg. dieser Base dar, so erhält man beim Abkühlen eine fast feste, aus seidenglänzenden Nadeln der wasserfreien Base bestehende M. Läfst man dieselbe mit der gesättigten Lsg. stehen, so verwandeln sich die Nadeln in grofse, ganz durchsichtige Krystalle, die aus einem Hydrat bestehen, das nur bei Ggw. überschüssigen W. und unter 40° existieren kann.

Die freie Base reagiert stark alkal. und bildet meist ll. Salze. Das Platinsalz ist $(C_6H_9N_3.HCl)_2PtCl_4.2{,}5H_2O$, es bildet orthorhombische, goldgelbe Prismen, die in A. ll. sind, in W. sich weniger leicht l. (BPar. **7**. 788—93. 5/12. 92.) Sachsse.

G. Matignon, *Funktionen der Hydurilsäure*. Die von Schlieper entdeckte u. namentlich von Baeyer untersuchte Hydurilsäure ist eine starke Säure, die saure und neutrale Salze bildet, von der indes bis jetzt keine Kalisalze erhalten werden konnten. Vf. hat die beiden Kalisalze dargestellt, der Wert der schon bekannten beiden Säurefunktionen und die Entdeckung einer dritten schwachen Säurefunktion machen die Ursache dieses Mifserfolgs erklärlich. I. *Lösungswärme der Hydurilsäure.* Die Lsg. der Säure in zwei Äquivalenten Kali zur Darst. des neutralen Salzes ergab:

$$C_8O_6N_4H_6 \text{ fest} + 2KOH \text{ gelöst} = C_8O_6N_4H_2K_2 \text{ gelöst} + 2H_2O + 21{,}8 \text{ Cal.}$$

Dieselbe Menge Säure nach und nach in 3, 4, 16 Mol. Kali gelöst, ergab:

3KOH	4KOH	16KOH
+24,4 Cal.	+25,9 Cal.	+26,0 Cal.

Der Zusatz von 1 Mol. Kali zur Lsg. des gegen Lackmus neutralen Salzes erhöht die Lösungswärme um 2,6 Cal. Zusatz von zwei oder noch mehr Mol. erhöhen um 4,1 Cal. Hieraus folgt, dafs in der Hydurilsäure noch eine dritte Funktion besteht, nach der Gleichung:

$$\text{I. } C_8O_6N_4H_4K_2 \text{ gelöst} + KOH \text{ gel.} = C_8O_6N_4H_3K_3 \text{ (gel. in KOH)} + H_2O + 4{,}1 \text{ Cal.}$$

Diese Funktion ist sehr schwach und giebt ein durch W. zersetzbares Salz. Zusammengefafst hat man:

$$C_8O_6N_4H_6 \text{ fest} + 4KOH \text{ gel.} = C_8O_6N_4H_3K_3 \text{ gel.} + KOH \text{ gel.} + 3H_2O + 26{,}0 \text{ Cal.}$$

II. *Monokaliumhydurilat*, $C_8O_6N_4H_5K$. Setzt man 3 Mol. HCl zu der Lsg. der Säure in 4 Mol. Kali, und dampft man ein, so erhält man eine aus diesem Salze bestehende krystallinische Kruste. Die Lsg. dieses Salzes in 3 Mol. Kali gab:
$C_8O_6N_4H_5K$ fest + 3KOH gel. = $C_8O_6N_4H_3K_3$ gel. + $2H_2O$ + KOH gel. +7,8 Cal.
Der Vergleich mit der obigen Gleichung I gestattet, die Bildung des Salzes aus der festen Säure und Base abzuleiten:

$$C_8O_6N_4H_6 \text{ fest} + KOH \text{ fest} = C_8O_6N_4H_5K \text{ fest} + H_2O \text{ fest} \ldots + 32{,}0 \text{ Cal.}$$

Die erste Säurefunktion der Hydurilsäure ist also stärker als die der gewöhnlichen einbasischen Säuren Essigsäure und Benzoësäure (22—23 Cal.). BAEYER hat gezeigt, daſs man die Hydurilsäure nicht durch Zers. des Ammoniaksalzes mit HCl erhalten kann, da immer ein Rest von Ammoniak mit der Säure verbunden bleibt. Diese Eigentümlichkeit erklärt sich aus der Gröſse der Funktion, es entsteht ein Gleichgewichtszustand, nach dem sich das Ammoniak zwischen Hydurilsäure und Salzsäure verteilt.

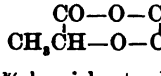
III. *Dikaliumhydurilat*, $C_8H_6N_4H_4K_2.3H_2O$. Man erhält das Salz durch Verdampfen einer Säurelsg. in der berechneten Menge Kali, wobei es sich in der Wärme in halbkugelförmigen Krystallaggregaten, in der Kälte in isolierten durchsichtigen Prismen abscheidet, die manchmal rötlich gefärbt sind. Einmal wurde auch neben diesen Krystallen ein auſserordentlich groſses Prisma mit 5 Mol. W. erhalten. Das zweibasische Hydurilat, mit 3 Mol. W. in 2 Mol Kali gelöst, absorbiert —4,2 Cal. Der Vergleich mit Gleichung I giebt die für die zweite Säurefunktion charakteristische Gleichung:

$$C_8O_6N_4H_5K \text{ fest} + 2H_2O \text{ fest} + KOH \text{ fest} = C_8O_6N_4H_4K_2.3H_2O \text{ fest} + 21{,}7 \text{ Cal.}$$

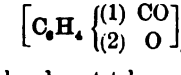
Dieser Wert ist dem bei den normalen carboxylierten Säuren gleich, für Essigsäure 21,9 Cal. Die Hydurilsäure ist somit dreibasisch und besitzt drei verschiedene Säurefunktionen. Die erste ist vergleichbar mit der der stärksten Säuren der organ. Chemie, die zweite ist von derselben Ordnung wie die der normalen carboxylierten Säuren, und die dritte ist geringwertiger als die schwache Funktion der Phosphorsäure. (Cr. **115**. 955—58. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

Richard Anschütz, *Über Salicylidbildung*. Das durch andauerndes Erhitzen der Äthylidenmilchsäure entstehende Anhydrid (I):

I



II



wurde mit „*Lactid*“ bezeichnet. Letzterem entsprechend entstehen aus Salicylsäure bei Einw. von Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, in indifferenten Verdünnungsmitteln (Toluol, Xylol) zwei isomere Verbb. vom gleichen chemischen Charakter, aber wahrscheinlich verschieden groſsem Molekulargewicht, nämlich das *Salicylid* (II), $(C_7H_4O_2)_4$ (F. 260 bis 261°, l. in Chlf., swl. in Bzl.), u. das *Polysalicylid*, $(C_7H_4O_2)_x$ (F. 322—325°, weiſse Nädelchen aus sd. Nitrobenzol und Phenol, unl. in Chlf. etc.), welche mittels Chlf. getrennt werden. Beide Isomeren werden von sd. W. nicht angegriffen, durch sd. konz. Natriumcarbonatlsg. äuſserst langsam in Salicylsäure, durch sd. Phenol oder bei 210—220° (Rohr) rascher in *Salol*, $HO[2]C_6H_4[1]CO_2C_6H_5$ (K. 172—173° bei ca. 12 mm, rhombische Tafeln aus A.), umgewandelt. Die Bildung des Salicylids läſst sich durch die Gleichung:

$$4C_6H_4(CO_2H)^1(OH)^2 + 2POCl_3 = [C_6H_4(CO)^1O^2]_4 + 2PO_3H + 6HCl$$

ausdrücken, wobei in der ersten Phase der Rk. wohl o-Carboxylphenylorthophosphorsäuredichlorid, $C_6H_4(CO_2H)^1(OPOCl_2)^2$, entstehen wird, von welchem Zwischenprod. dann vier Mol. sich unter Regenerierung von Phosphoroxychlorid und Bildung von Metaphosphorsäure umsetzen können:

$$4C_6H_4(CO_2H)^1(OPOCl_2) = [C_6H_4(CO)^1O^2]_4 + 2POCl_3 + 2HPO_3 + 2HCl.$$

Ist diese Auffassung richtig, so ist auch das Verhalten der Salicylsäure gegen die Chloride des Phosphors aufgeklärt, was Vf. durch Gleichungen veranschaulicht.

Beide Salicylide, und zwar Polysalicylid in überwiegender Menge entstehen auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen des Metaphosphorsäureäthers, $C_6H_4(COCl)^1$

$(OPO_2)^2$, mit Salicylsäure in Xyllsg., jedoch treten hierbei noch andere Rkk. ein. — Ein Vergleich der vom Vf. dargestellten Salicylide mit den Polysalicylsäurederivaten von GERHARDT, KRAUT und H. SCHIFF ergab deren Verschiedenheit.

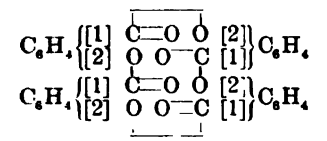
Derivate: *Salicylidchloroform*, $[C_6H_4(CO)^1O^2]_4 + 2CHCl_3$, durchsichtige, oktaëdrische Krystalle aus heifsgesättigter Chloroformlsg.; — *Acetylsalol*, $C_6H_4(CO_2C_6H_5)^1(C_2H_3O_2)^2$ (F. 96—97°; K. 197—198° bei 11 mm). — Bei Behandlung der α-, β- und γ-Kresotinsäure mit $POCl_3$ in Toluol- oder Xyllsg. entstehen folgende dem Salicylid analoge Homosalicylide oder Kresotide: 1. *o-Homosalicylid* oder *β-Kresotid*, $[C_6H_3(CO)^1O^2(CH_3)^3]_4$ (F. 293—295°), aus seiner Chlf.-Verb., $C_{16}H_{12}O_4.CHCl_3$, bei 100°; bildet sich aus β-Kresotinsäure mittels $POCl_3$ leichter als obige Salicylide; entsteht auch aus reinem PCl_5 und trockener o-Homosalicylsäure (β-Kresotinsäure). — 2. *m-Homopolysalicylid (Poly-γ-kresotid)*, $[C_6H_3(CO)^1O^2(CH_3)^4]_x$ (F. 292—294°, Eigenschaften wie Polysalicylid, l. in h. Phenol), aus m-Homosalicylsäure (γ-Kresotinsäure). — 3. *p-Homosalicylid (α-Kresotid)*, $[C_6H_3(CO)^1O^2(CH_3)^5]_4$ (F. 295—297°, durchsichtige Tafeln aus Chlf. oder Phenol; verbindet sich nicht mit Chlf.), aus p-Homosalicylsäure.

Man hat also nach obigen Ergebnissen zwei Klassen von Salicyliden zu unterscheiden, nämlich: 1. *Salicylide* (Salicylid, o-Homosalicylid, p-Homosalicylid), welche vier Reste der ihnen entsprechenden Säuren in lactidartiger Bindung enthalten und in Chlf. l. sind. — 2. *Polysalicylide* (Polysalicylid, m-Homopolysalicylid), welche wahrscheinlich mehr als vier Reste der entsprechenden Säuren in lactidartiger Bindung enthalten, in Chlf. wie das Glykolid unlöslich und vielleicht dem Glykolid analog konstituiert sind. — Die Homosalicylsäuren scheinen nur eine dem Salicylid oder dem Polysalicylid entsprechende Verb. bilden zu können. (A. **273**. 73—93. 24/11. [10/10.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) WACHTER.

Richard Anschütz, *Darstellung von reinem Chloroform mittels Salicylidchloroform oder o-Homosalicylidchloroform.* Wie in der vorhergehenden Abhandlung: „Über Salicylidbildung", mitgeteilt, vereinigen sich das Salicylid und das o-Homosalicylid mit Chlf. zu den ausgezeichnet krystallisierenden, in Chlf. wl. Verbb. $(C_{14}H_8O_4)_2.2CHCl_3$ und $(C_{16}H_{12}O_4)_2.2CHCl_3$. Dieselben enthalten 33,24%, resp. 30,8% Chlf., welches ähnlich dem Krystallwasser bei gelindem Erwärmen entweicht, und können diese Verbb. daher zur Darst. völlig reinen trockenen Chloroforms verwendet werden. Zu dem Zwecke erhitzt man Salicylid, resp. o-Homosalicylid mit überschüssigem Chlf. und überläfst dann 12 Stunden die Masse sich selbst. Es vereinigen sich hierbei auch die nicht in Lsg. gegangenen Teile der Verbb. mit Chlf. Die entstandenen Chloroformverbb. werden abgepreſst, bei niederer Temperatur getrocknet und dann je nach Bedarf zur Gewinnung des Chlfs. in einem trockenen Destillationsapparat erwärmt. Das in Chlf. löslichere Salicylidchloroform ist auch weit unbeständiger als das o-Homosalicylidchloroform und muſs daher in einer gut schlieſsenden Flasche aufbewahrt werden. — Der aus Salicylid, resp. o-Homosalicylid bestehende Destillationsrückstand dient aufs neue zur Darst. der betr. Chloroformverbb. (A. **273**. 94 bis 96. 24/11. [10/10.] 92. Bonn. Chem Univ.-Inst.) WACHTER.

Richard Anschütz u. **Georg Schröter**, *Über die Molekulargröfse von Salicylid und Homosalicylid.* Aus der Zus. der Chloroformverbb. (s. vorig. Abh.) würden sich für das Salicylid, resp. o-Homosalicylid die Molekularformeln $C_{14}H_8O_4$, resp. $C_{16}H_{12}O_4$ ergeben. Diese Ansicht findet eine Stütze in der Zus. des Lactids, welches in seinen Eigenschaften den Salicyliden näher steht als den Polysalicyliden und nach L. HENRY eine Bilactidverb. $(C_2H_4O_2)_2$ ist. Die von Vffn. ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen (RAOULT'sche Methode) ergaben nun das überraschende Resultat, daſs Salicylid, o- und p-Homosalicylid nach der Schmelzpunkterniedrigung ihrer erstarrenden Phenollsgg. nicht Disalicylide, sondern *Tetrasalicylide* sind. — Das Lactid erwies sich in Übereinstimmung mit HENRY als Dilactid. — Die beiden Polysalicylide

waren zur Molekulargewichtsbestimmung zu wl. in Phenol. — Das Glykolid (F. 213 bis 215°, nach NORTON u. TSCHERNIAK F. 220°) gab nicht übereinstimmende Zahlen, hat aber jedenfalls ein höheres Molekulargewicht als E. ERLENMEYER sen. [Diglycolid, $(C_2H_2O_2)_2$] annahm. — Zweckmäfsig würde man nun den Namen „Lactid" durch *„Dilactid"* und die Namen „Salicylid durch *„Tetrasalicylid"*, — „o-Homosalicylid" durch *„Tetra-o-homosalicylid"*, — „p-Homosalicylid" durch *Tetra-p-homosalicylid* ersetzen. — Salicylid hat demnach die Konstitutionsformel:



o-Homosalicylid u. p-Homosalicylid sind in gleicher Weise zu formulieren. — Salicylid ist ein ringförmiges Gebilde, dessen Hauptring aus 12 C-Atomen und 4 O-Atomen besteht. Den beiden Chloroformverbb. kommen dann die Formeln $[C_7H_4O_2]_4 + 2CHCl_3$ u. $[C_8H_6O_2]_4 + 2CHCl_3$ zu. (A. **273**. 97—101. 24/11. [10/10.] 92. Bonn. Chem. Univ.-Inst.) WACHTER.

M. Conrad und **W. Fischer**, *Beiträge zur Kenntnis der Sulfosäuren des α-Naphtols.* Verschiedene Unklarheiten, welche hinsichtlich der durch Sulfurieren von α-Naphtol entstehenden Sulfosäuren vorhanden sind, bestimmten Vff., dieses Studium von neuem aufzunehmen. Die Kontrolle der SCHÄFFER'schen Verss. ergab zunächst, dafs beim Sulfurieren des α-Naphtols nach der Vorschrift von SCHÄFFER u. CLAUS als Hauptprod. 1-2-4-Naphtoldisulfosäure und in untergeordneter Menge 1-2-Naphtolmonosulfosäure entstehen. — Zur Darst. der α-Naphtolmonosulfosäuren in ergiebiger Menge ist ein gröfserer Überschufs von Schwefelsäure zu vermeiden. Man erwärmt (45—55°, 1 Stunde) hierbei 100 g Naphtol (feines Pulver), 100 g Handelsschwefelsäure und 50 g Eg., gieſst die sirupartige Masse auf Eis, verdünnt mit W. auf 1 l und neutralisiert mit Kaliumcarbonat. Nach einigen Stunden scheidet sich in reinem Zustande das Kaliumsalz der *1-2-Naphtolmonosulfosäure*, $C_{10}H_6(OH)(SO_3K) + {}^1/_2H_2O$ (weifse, glänzende Prismen, zll. in h. W., wl. in A.) ab, während aus dem Filtrat die *1-4-Naphtolmonosulfosäure* mittels Kaliumnitrit als nitroso-1-4-naphtolsulfosaures Kalium (gelbe, glänzende Blättchen, ll. in h. W., swl. in k. W., Lsg. mit $FeSO_4$ intensiv grün) gefällt wird. In geringer Menge auftretendes Martiusgelb stammt teilweise von gelöster Nitrosoverb., teilweise wohl auch von Spuren der 1-2-4-Naphtoldisulfosäure. Die Gesamtausbeute an Sulfosäuren betrug ca. die Hälfte der theoretischen Menge, so dafs sich die Hälfte des Naphtols der Rk. entzog, bezw. in Oxynaphtylmethylketon umwandelte. Das Sulfurierungsgemisch, in gesättigte Kochsalzlsg. eingetragen, läfst das 1-2-naphtolsulfosaure Natrium (schleimig, nach dem Umkrystallisieren, weifse Prismen oder Nadeln, ll. in W., Weingeist), ausscheiden. Eine gesättigte wss. Lsg. des Kaliumsalzes der 1-2-Naphtolsulfosäure giebt mit einigen Tropfen Fe_2Cl_6 ein tiefblaue Färbung; ferner entstehen in wss. Lsg. Fällungen mit $BaCl_2$ = $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Ba$ (weifs, krystallin., zers. sich bei 100°); mit $CaCl_2$ (weifser, kryst. Nd.); mit Bleiacetat, $(C_{10}H_6OHSO_3)_2Pb + H_2O$; mit Diazoxylol ein orangegelber Farbstoff; mit salpetriger Säure eine wl. *Nitrosoverbindung*, $C_{10}H_6NO_5SK$ [dunkelgelbe Krystalle aus h. W.; die h. wss. Lsg. giebt gelbe bis rotgelbe Ndd. mit $BaCl_2$, $AgNO_3$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$]. Nach diesen Rkk. ist diese Säure die SCHÄFFER'sche oder die 1-2-Naphtolsulfosäure. (CLAUS und KNYRIM bezeichneten die 1-4-Naphtolsulfosäure als SCHÄFFER'sche Säure) und ist diese 1-2-Säure mit der CLEVE'schen Säure identisch.

Durch Reduktion des nitroso-1-2-naphtolsulfosauren Kaliums mit $SnCl_2$ und HCl resultiert *Amidonaphtolsulfosäure*, $C_{10}H_5(OH)^1(NH_2)^4(SO_3H)^2$ (büschelförmig, mkr. Nadeln; identisch mit der von SEIDEL erhaltenen Säure **92**. I. 535). Bei Sulfurierung des Amidonaphtols tritt daher, wie schon SEIDEL als wahrscheinlich annahm, die Sulfogruppe in die Stellung 2. Die Amido-1-2-naphtolsulfosäure wird mittels Sal-

petersäure zu *Naphtochinonsulfosäure* oxydiert, deren Kaliumsalz, $C_{10}H_5KSO_5 + H_2O$, in glänzenden, goldgelben Blättchen (aus h. W.) krystallisiert.

Hinsichtlich der *1-4-Naphtolsulfosäure* ist noch zu bemerken: Die Alkalisalze sind ll. in W., geben mit $BaCl_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, keine Ndd., dagegen mit Bleiessig weifses, unl., basisches Bleisalz. Wenig Fe_2Cl_6 bewirkt in konz. Salzlsg. dauernde, intensiv blaue Färbung. Die Lsg. des Kaliumsalzes der Nitroso-1-4-naphtolsulfosäure (s. o.) wird durch Kobaltnitrat tiefrot und giebt mit $CuSO_4$ einen braungelben Nd. (Nadeln), mit $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $AgNO_3$ orangegelbe Ndd.

Die freie *Nitrososulfosäure* scheidet sich aus der Lsg. des K-Salzes in h. verd. Salzsäure aus. HNO_3 oxydiert dieselbe glatt zu Dinitronaphtol; $SnCl_2$ und HCl reduzieren zu Amido-1-4-naphtolsulfosäure. Letztere wird nach der Methode von Witt in Naphtochinonsulfosäure umgewandelt. 3 g Amido-1-4-naphtolsulfosäure und 2,3 g calc. Soda geben beim Erhitzen (Wasserbad) der wss. Lsg. einen dem Reverdin und de la Harpe'schen Körper (**92**. I. 817) vollkommen gleichenden violettschwarzen Farbstoff. (A. **273**. 102—17. 24/11. 92. Aschaffenburg. Chem. Lab. d. k. Forstlehranstalt.) Wachter.

Desesquelle, *Quecksilberphenole*. Bei Anwendung der Methode von Romei zur Darst. des *Phenolquecksilbers* (Kochen von $HgCl_2$ mit einer wss. Lsg. von Phenolkalium) auf β-Naphtol erhielt Vf. die Verb. $Hg<^{Cl}_{O.C_{10}H_7}$, die sich in sd. A. l., u. eine zweite Verb., die wahrscheinlich Quecksilber-β-naphtolat ist. (BPar. [3.] **7**. 755. [22/7.] 5/12. 92.) Sachsse.

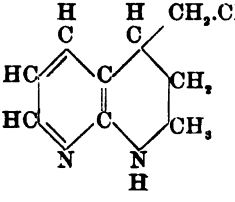
Rudolf Kobert, *Saponin*. In der Fortsetzung seiner Arbeit (Seite 32) teilt Verfasser zunächst ältere Analysen der Kornrade mit. Da sich hieraus grofse Verschiedenheiten in den Ansichten ergaben, liefs Vf. durch Kruskal (**91**. II. 543. 545) die Kornradesamen einer neuen Unters. unterwerfen. Als entschieden kann es danach angesehen werden, dafs die elementare Zus. des levantinischen Sapotoxins, des Quillajasapotoxins und des Agrostemma-Sapotoxins dieselbe ist, womit nicht gesagt ist, dafs alle drei Stoffe identisch wirken. Gewisse Zweifel, die Kornauth u. Arche (in der **92**. I. 912 ref. Arbeit) über die Darst. des reinen Saponins ausgesprochen haben, sind unberechtigt. Weiter behandelt Vf. den Nachweis des Sapotoxins in forensischen Fällen ebenfalls auf Grund der Arbeit Kruskal's.

Nach Kornauth und Arche können Schweine einen sehr bedeutenden Zusatz von Kornrade in der Nahrung ohne Schaden ertragen. Indes irren die genannten Autoren, wenn sie glauben, dafs diese Kost unter allen Umständen den Schweinen gut ist. Nach allem, was Vf. bei der Verfütterung der verschiedensten Saponinsubstanzen im Laufe vieler Jahre gesehen hat, kommt es sehr auf den Zustand der Verdauungsorgane an. Bei ganz normalen Gesundheitsverhältnissen kann man die Schweine ohne Gefahr in der genannten Weise füttern, da ihre kräftigen Verdauungsfermente das giftige Glykosid zerlegen. Bei bestehendem Magendarmkatarrh jedoch wird die Kornrademast wie die Erdscheibenfütterung plötzlich zum gefährlichen Gifte, und man mufs mit der Kornradefütterung sofort aussetzen, wenn man nicht die Tiere verlieren will. Offenbar wird unter diesen Umständen das Agrostemma-Sapotoxin eben nicht mehr wie sonst in Zucker und Sapogenin gespalten und dadurch entgiftet, sondern resorbiert, und es tötet dann unter Blutzers. Ebenso mufs Vf. Kornauth und Arche widersprechen, wenn sie das Sapotoxin bei subkutaner Einspritzung für ungiftig halten. Es wirkt vielmehr vom Unterhautzellgewebe aus sehr giftig. Wenn endlich ein aus Mehl mit 40% Kornrade gebacknes Brot als ohne Belästigung für Menschen efsbar bezeichnet wird, so kann Vf. nur wünschen, dafs diejenigen, die das behaupten, einige Wochen lang solches Brot in gröfserer Menge zu sich nehmen, um sich vom Gegenteil zu überzeugen. Welche Folgen die leichtfertige Behauptung von

KORNAUTH und ARCHE von der Ungiftigkeit des 40% Kornrade enthaltenden Brotes schon jetzt nach sich zieht, zeigt Vf. durch eine Zeitungsnotiz aus russischen Blättern, wonach Getreidehändler Kornradeabfälle stark ankaufen.

Vf. hat schon vor längerer Zeit den Vorschlag gemacht, die Kornradesamen so zu schroten, daſs der Embryo an der Schale hängen bleibt, was leicht möglich ist. Dann kann man den auſserordentlich brauchbaren Mehlkern selbst als Menschennahrung verwenden. Die Kleie ist nach LEHMANN in eisernen Pfannen zu rösten, wodurch dieselbe entgiftet wird und dann von allen Tieren selbst bei bestehendem Darmkatarrh gefressen werden kann. (PP. **25**. 1189—92. 13/11. 1238—44. 27/11. 1261—67. 4/12. 92.) SACHSSE.

A. Etard, *Formel des Nikotins.* Vf. giebt die nebenstehende Formel, die nach ihm sämtliche Eigenschaften des Nikotins, das Rotationsvermögen mit einbegriffen, zum Ausdruck bringen soll. Das Nikotin würde somit kein Derivat eines Dipyridyls sein. (BPar. [3.] **7**. 754. [22/7.] 5/12. 92.) SACHSSE.



Physiologische Chemie.

Th. Schloesing fils, *Austausch von Kohlensäure und Sauerstoff zwischen Atmosphäre und Pflanze.* (vgl. **93**. I. 54) Die Verss. wurden mit Holcus lanatus fortgesetzt. Die Aussaat erfolgte am 6. Juli, die Ernte am 6. September. Die Pflanzen waren gesund und hatten eine Höhe von 22—35 cm über dem Boden erreicht. Die zu verschiedenen Zeiten während der Vegetationsperiode gemachten Bestimmungen über die verschwundene CO_2 und den dafür ausgetretenen O ergaben immer mehr O als CO_2, und zwar war das Verhältnis $\frac{CO_2}{O}$ am:

13. Aug.	18. Aug.	26. Aug.	1. Sept.	6. Sept.
0,87	0,88	0,88	0,91	0,89.

Die Zus. der ganzen 2,118 g schweren Pflanze war:

C	H	N	O	Reinasche
0,827	0,106	0,060	0,704	0,421.

Aus diesen Zahlen folgt, daſs mehr H in die Zus. der organischen Substanz eingeht, als mit dem O zur Wasserbildung nötig wäre. Man hat deshalb schon manchmal angenommen, daſs die Pflanze in irgend einer Form Sauerstoff ausgeben müsse. Abgesehen von den daran geknüpften Hypothesen zeigen die Verss. des Vfs. die Thatsache dieses Sauerstoffverlustes durch direkte Messungen.

Das zu den Verss. benutzte Wollgras hat den zur Bildung seiner organischen Substanz nötigen O nicht bloſs aus dem W., der CO_2 und dem O der Atmosphäre geschöpft, sondern auch in beträchtlicher Menge aus den Mineralsalzen, die durch die Wurzeln eingedrungen sind. Als W. hat es bei einem H-Gehalte von 106 mg 848 mg aufgenommen. An die Atmosphäre hat dasselbe nach dem Versuchsergebnisse 1734,9 ccm O abgegeben und dafür 1527,4 ccm in Form von CO_2 aufgenommen. Die Differenz beider Zahlen oder 207,5 ccm = 297 mg O ist also verloren gegangen. Die Pflanze könnte also nur 848—297 = 551 mg O enthalten, sie enthält aber nach der Analyse 704 mg, folglich muſs sie 704—551 = 153 mg aus anderen Quellen entnommen haben als aus W. oder Atmosphäre. Diese Quellen sind die O-haltigen Mineralsalze des Bodens, Sulfate, Phosphate, namentlich aber Nitrate. (Cr. **115**. 1017—20. [5/12.*] 92.) SACHSSE.

A. B. Griffiths, *Farben einiger Insekten.* Man hat bis jetzt nur ein gelbes Pigment aus Lepidopterenflügeln untersucht (vgl. HOPKINS **89**. II. 469.) Vf. hat die Zus. des grünen Farbstoffs in den Flügeln der folgenden Arten bestimmt: *Rhopalocera*: Papilio, Parthenos gambrisius, Hesperia, Limenitis pocris. *Noctuae*: Halias prasinana. *Geometrae*: Larentia, Cidaria miata. *Sphingidae*: Ino statices. In allen Fällen wurde dasselbe grüne Pigment erhalten, dessen Zus. der Formel $C_{11}H_{12}N_8O_{10}$ entspricht. Dasselbe ist eine zweibasische Säure, die sich in Alkalien l. und von Silbernitrat gefällt wird: $C_{11}H_{10}Ag_2N_8O_{10}$. Dieses Silbersalz bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, in A. ll., in Ä. unl. Die alkohol. Lsg. ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +29°$. Durch längeres Kochen mit W. erhält man aus dem Farbstoff Harnstoff, Alloxan und Kohlensäure, durch längeres Kochen mit HCl entsteht Harnsäure:

$$C_{11}H_{12}N_8O_{10} + O_2 = 2CH_4N_2O + 2C_4H_2N_2O_4 + CO_2$$
$$C_{11}H_{12}N_8O_{10} = 2C_5H_4N_4O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Vf. nennt den Farbstoff vorläufig *Lepidopterensäure*. (Cr. **115**. 958—59. [28/11.*] 92.) SACHSSE.

A. Bertels, *Einfluſs des Chloroforms auf die Pepsinverdauung.* Nachdem SALKOWSKI auf die antibakteriellen Eigenschaften des Chlf. aufmerksam gemacht, hat derselbe in einer beiläufigen Bemerkung auf die hemmende Wirkung hingewiesen, die dieser Körper auch auf die Thätigkeit der l. Fermente, insbesondere des Pepsins und des Labfermentes ausübt (vgl. **88**. 718). Eingehender ist diese Frage dann von FOKKER behandelt worden, der, ohne die letzterwähnte Angabe SALKOWSKI's zu kennen, zu demselben Resultate gelangte. Die Verss. FOKKER's sind indes, wie Vf. näher ausführt, mit Fehlern behaftet, und so schien es wünschenswert, ähnliche Verss. aufs neue anzustellen, und zwar sollte zunächst die Einw. des Chlf. auf die eiweiſsverdauende Kraft des FINZELBERG'schen Pepsins versucht werden. Die Resultate dieser Verss. lassen sich folgendermaſsen kurz zusammenfassen: Chlf. übt einen schädlichen Einfluſs auf FINZELBERG'sches Pepsin aus, wenn aus diesem hergestellte künstliche Verdauungslösungen mit demselben gesättigt werden, denselben Einfluſs hat auch das Durchleiten von Luft, wobei eine Veränderung des Pepsins angenommen werden muſs. Ob diese durch den O der durchstreichenden Luft oder einen anderen Bestandteil derselben zu stande kommt, und welcher Art sie ist, muſs freilich einstweilen dahingestellt bleiben. In Verdauungslösungen, die aus frischen Schweinemagenmucosa hergestellt sind, ist weder durch Chlf., noch durch Luftdurchleitung eine ähnliche Wirkung zu erzielen. (VAr. **130**. 497—511.) SACHSSE.

Henri Moissan, *Opiumrauch.* Über diesen Gegenstand hat bereits 1857, Réveil Unterss. angestellt, bei denen indes Opium angewandt wurde, das an Morphin sehr reich war (13,2 %), und nicht das Opium der Raucher. Die Chinesen rauchen nicht das Opium, wie es gesammelt wird, sondern unterwerfen es erst einer langen, sorgsamen Vorbereitung, die von LALANDE beschrieben worden ist; dieses als *Chandôo* bezeichnete Opium enthält viel weniger Morphin als das rohe Opium. Im Besitze solchen echten Rauchopiums wollte Vf. bestimmen, ob die eigentümliche Wirkung auf den Menschen auf dem Morphin oder auf seinen pyrogenen Prodd. beruht. Die Unters. des Tabakrauches hat gezeigt, daſs dessen Wirkung nicht nur auf dem Nicotin beruht, sondern auch auf dem Cyanwasserstoff, dem Kohlenoxyd und einem Collidin, das sich während der langsamen Verbrennung de sTabaks bildet. Man darf aber nicht vergessen, daſs das Opium ganz anders geraucht wird, als der Tabak. Vf. hat zunächst die Temperatur in der Opiumpfeife während des Rauchens bestimmt und dieselbe auf ungefähr auf 250° festgestellt. Hiernach hat er einen Apparat konstruiert, in welchem Chandôo im Luftstrom auf dieselbe Temperatur erhitzt wurde. Dabei entwickelt sich ein bläulicher Rauch, dessen Menge indes nicht sehr groſs ist, wenn man die Temperatur konstant hält. Bildet sich der Rauch nicht mehr, so muſs

man die Temperatur erhöhen, um neue Mengen zu erzeugen. Bis zu 350° ist die rauchförmig entweichende Substanzmenge sehr gering und besteht aus einer geringen Menge flüchtiger Riechstoffe und etwas Morphin.

Die Anzahl der Menschen, die in China und Indien sich auf das Rauchen des Chandôo erster Qualität beschränken, ist indes gering. Diese Raucher begnügen sich meist mit der Aufregung, die diese geringe Menge Morphin hervorruft, und sie können ein hohes Alter erreichen, ohne sich schlechter dabei zu befinden, als die meisten Tabaksraucher, wenn sie den Gebrauch von Pfeife oder Cigarre nicht übertreiben. Die Rückstände in der chinesischen Pfeife und alles, was sich im Inneren derselben kondensiert hat, wird aber sorgfältig gesammelt und unter dem Namen *Dross* wiederverkauft (das Kilogramm ungefähr für 120 Fr.). Diese zweite Portion destilliert aber erst bei weit höherer Temperatur, und wenn man dann die entstehenden Körper untersucht, so findet man eine rasche Zunahme giftiger Verbb. Dasselbe findet man auch, wenn man die Substanzen untersucht, die sich bei der Destillation eines mittelmäfsigen Opiums oder eines der zahlreichen Opiumfalsifikate, die man in China findet, entwickeln.

Man mufs also bei dem Opiumraucher zwei verschiedene Fälle unterscheiden. 1. Es wird Chandôo von sehr guter Qualität geraucht, wobei der Rauch den Lungen eine sehr geringe Menge Morphin und angenehme Riechstoffe zuführt. 2. Es wird Dross oder gefälschtes Opium geraucht, dessen Zers. sich nur bei 300° und darüber vollzieht, wobei giftige Verbb., Pyrrol, Aceton und Hydropyridinbasen entstehen. (Cr. **115**. 988—92. [5/12*. 92.].) SACHSSE.

Arm. Gautier, *Tabaksrauch.* Die vorstehende Mitteilung von MOISSAN hat den Vf. veranlafst, seinerseits einige Mitteilungen aus einer gröfseren von ihm seit Jahren unternommenen Arbeit über den Tabaksrauch zu machen, deren ausführliche Resultate später veröffentlicht werden sollen. Wie das Opium läfst auch der Tabak in Cigarre oder Pfeife die flüchtigsten Prodd. aus der dem brennenden Teile benachbarten Zone abdestillieren, während gleichzeitig in dieser Zone, deren Temperatur zwischen 100 bis 400° und darüber schwankt, sich pyrogene Rkk. vollziehen, wodurch neue Alkaloide entstehen. In dem Safte einer sehr grofsen Pfeife, die zu diesen Zwecken eingerichtet war, fand sich fast gar kein Teer, sondern fast nur basische Körper. Unter denselben fand sich mit viel Nikotin vermischt ein höheres Homologes des Nikotins, $C_{11}H_{16}N_2$, welches auch in dem Blättertabake präexistiert, ein Lutidin, C_7H_9N, ein Dihydropikolin, C_6H_9N, eine Base, C_6H_9NO, nach der Formel ein Hydrat des Pikolins, und einige andere weniger flüchtige Basen; die am stärksten riechenden Basen sind die Hydropyridinbasen, die auch die giftigsten sind und giftiger als das Nikotin selbst. (Cr. **115**. 992—93. [5/12.* 92.].) SACHSSE.

N. Gréhant und **Ern. Martin**, *Physiologische Wirkung des Opiumrauches.* Die Verss. wurden mit Hunden angestellt, die nach der Versuchsanordnung den Rauch einatmen mufsten. Dabei stellte sich heraus, dafs das Tier, nachdem es in einer Stunde dieselbe Menge Opiumrauch eingeatmet hat, die ein Raucher im allgemeinen sonst in drei Tagen verbraucht, gar keine auffallenden Erscheinungen zeigt. Der Rauch des Opiums (Chandôo) ist gewissermafsen ein physiologisches Reagens, durch das bewiesen wird, dafs zwischen dem Zentralnervensysteme des Menschen und des Hundes ein deutlicher Unterschied besteht. (Cr. **115**. 1012—14. [5/12.* 92.].) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

A. B. Griffiths, *Ptomaine aus Harnen bei Rose und Kindbettfieber.* Das Ptomain aus dem Harne bei an Rose Erkrankten ist eine weifse, in orthorhombischen Blättchen krystallisirende Substanz, l. in W., schwach alkal. Zus. $C_{11}H_{18}NO_3$. Die Base ist

sehr giftig, erzeugt starkes Fieber und den Tod nach 18 Stunden. Vf. nennt das in normalen Harnen nicht vorkommende Ptomain *Erysipelin*. Das Ptomain aus dem Harn bei Kindbettfieber ist ebenfalls weifs, krystallinisch, l. in W. und schwach alkal. Zus. $C_{9}H_{19}NO_{2}$. Es ist ebenfalls sehr giftig und bewirkt den Tod eines Hundes in 12 Stunden. (Cr. **115**. 667—69. [31/10*. 92.].) SACHSSE.

Herman van Gelder, *Eine Untersuchung auf Ptomaine*. In Fleisch, nach dessen Genufs Erkrankungen eingetreten waren, konstatierte Vf. Anwesenheit eines Körpers mit Ptomaïnreaktionen, von dem 1,2 mg hinreichten, um einen Frosch unter Lähmungserscheinungen zu töten. (NedPh. **4**. 345—47. Nov. 1892.) MUHLERT.

H. Lohnstein u. F. Dronke, *Über den Einfluſs des Salzbrunner Oberbrunnens auf die Zus. des Harnes insbesondere auf die Ausscheidung der Kohlensäure durch denselben*. Es ergab sich als Resultat, dafs, während der Brunnenkur eine Vermehrung der Harnmenge, der Fixa, des Kalkes, der Phosphorsäure, bei einigen Personen auch der Harnsäure, des gesamten Stickstoffes, dagegen Verminderung der NH_{3}-Ausscheidung stattfindet. Verschieden, je nachdem es sich um Patienten mit gesunder oder solcher mit erkrankter Niere handelte, verhielten sich: a. die Schwefelsäure; dieselbe war vermindert, wenn es sich um gesunde Nieren handelte, vermehrt, wenn Nierenaffektionen vorlagen; b. die totale CO_{2}, welche sich ähnlich wie $H_{2}SO_{4}$ verhielt. Das gleichzeitige Verhalten der übrigen Bestandteile stand in einem ganz bestimmten Verhältnisse zu dem Verlaufe der CO_{2}-Ausscheidung. Dasselbe war je nach dem Verhalten der Niere verschieden. Von den im Oberbrunnen enthaltenen Bestandteilen ist die CO_{2} an der Wirkung wesentlich beteiligt. (TMon. **6**. 533—36.) PROSKAUER.

J. Bouillot, *Diuretische und uropoetische Wirkung der Alkaloide des Leberthrans*. Vf. hat diese von GAUTIER und MOURGUES (**88**. 1163. 1164. 1574. 1575) dargestellten Alkaloide auf ihre Wirkung am Menschen geprüft, um zu sehen, ob die von GAUTIER und MOURGUES an Tieren gefundenen Wirkungen (Erregung des Appetits, Diurese) hier wiederkehrten. Die einzelnen Alkaloide werden nicht getrennt, sondern zusammen in Dosen von 0,15—0,25 g in 24 Stunden gegeben. Die Alkaloide des Leberthrans vermehren bei dem Menschen die tägliche Harnmenge und die Menge des Harnstoffes, sie wirken als mächtige Anregung für intraorganische Oxydationen. Bei Kranken wurden nach Eingabe der Leberthranalkaloide folgende Erscheinungen beobachtet. Fünf junge Frauen mit allgemeinen Schmerzen, Appetitverlust, fortschreitendem Sinken der Kräfte, Neurasthenie. Der beobachtete Erfolg war Wiederkehr des Appetits, Hebung der Kräfte, Verschwinden der Schmerzen. Bei drei der Frauen kam die lange ausgebliebene monatliche Regel wieder. Zwei Kinder mit ungenügender Ernährung bekamen nach wenigen Tagen lebhaften Appetit. In zwei Fällen von Bronchialkatarrh hatten die Alkaloide die bekannte Wirkung des in starker Dose gegeben Leberthrans, der indes nicht mehr vertragen wurde. (Cr. **115**. 756—57. [7/11.* 92.].) SACHSSE.

Claudio Fermi und **Felice Celli**, *Beitrag zur Kenntnis des Tetanusgiftes*. Eiweifs, Serum, Filtrate vom Gehirn, von der Leber, Milz, ebenso das Eiweifs und der Humor aqueus vom Auge des Rindes oder Hundes, dann Harn, Galle, Fett beeinflussen das Tetanusgift nicht. Der Magensaft zerstört das Gift blofs durch die Einw. der HCl, dagegen hat das Pepsin mit Säuren in solcher Menge, dafs dieselben, um seine proteolytische Wirksamkeit zuzulassen, dem genannten Gifte gegenüber fast indifferent waren, auf letzteres keine Wirkung ausgeübt. Indifferent zeigten sich ferner der Speichel, Pankreassaft, Darmsaft u. gewöhnliches Pepsinpräparat. Mikroorganismen zers. nicht das Tetanusgift; im Fleische tetanisierter Tiere, wenn dasselbe getrocknet oder in Glycerin aufbewahrt ist, kann nach 2 Monaten das Gift noch nachgewiesen werden. Im Organismus findet eine Zerstörung des Giftes im Darm statt, seine Aufnahme kann nur durch die verletzte Haut ermöglicht werden. Licht

und Wärme von 40—50° zerstört es nach acht Stunden, bei 37° bleibt es am Sonnenlicht noch 15 Stunden unverändert. Trypsin und Pepsin sind in dieser Hinsicht viel widerstandsfähiger. In trocknem Zustande wird es in $^1/_2$ Stunde bei 130°, abweichend von dem Verhalten anderer Enzyme, zerstört. (CBk. 12. 617—19. 5/12. [Sept.] 92. Rom.) PROSKAUER.

Carl Ipsen, *Untersuchungen über das Verhalten des Strychnins im Organismus.* Während nach DRAGENDORFF und MASING das Strychnin besonders in der Leber aufgespeichert wird, um von da aus wieder in die Cirkulation und durch den Harn nach aufsen zu gelangen, wies schon WOLFF die Verbreitung des Giftes quantitativ im Körper nach. Vf. verwertet nun die von RANKE bewiesene Thatsache, dafs das Organblut seiner Menge nach im geraden Verhältnis zur Gröfse des Organstoffwechsels stehe, zu der hypothetischen Behauptung, dafs der zumeist in der Leber gefundene Strychningehalt nur dem Blutreichtum dieses Organs entspreche, und dafs jedes Organ eine seinem Blutgehalt korrespondierende Menge des Alkaloids enthalten müsse. Dieser Überlegung entsprechend fand er:

Organ	Gewicht	Strychninmenge	
		im Ganzen	in je 100 g des Organs
	Gramm	Milligramme	Milligramme
Leber	1156	8,7	0,7
Lungen, Herz, Brustgefäfse . . .	1209	8,4	0,6
Gehirn	1390	1,8	0,1
Nieren	265	3,8	1,4
Mageninhalt, Zunge, Oesophagus	524	2,7	0,5
Darm	1488	1,2	0,08

So haben Leber und Brustorgane, die annähernd gleichen Blutgehalt haben (je $^1/_4$ der Gesamtmenge nach RANKE) auch gleichen Strychningehalt gezeigt, trotzdem dafs der Tod des Individuums $1^1/_2$ Stunde nach erfolgter Vergiftung eintrat. Vf. fand die Leber bei Strychninvergiftung stets blutreich, was nicht der Fall sei, wenn der Tod erst nach einer Intermission an Herzparalyse eintritt. Aus dem Blutgehalt erklärt Vf. auch die daselbst aufgespeichert gewesene reichliche Strychninmenge. Das Blut enthielt 1,4 mg in 100 g Substanz.

Die Ausscheidung des Alkaloids erfolgte sofort nach der Inkorporierung, wenn nicht der durch GRÜTZNER bewiesene tetanische Krampf der Nierengefäfse die Blutzufuhr aufhebt, also bei mittleren Dosen nach 3—5 Minuten. Bei seinen noch nicht beendeten Vers. über das Verhalten des Strychnins der Fäulnis gegenüber stellte Vf. fest, dafs selbst nach monatelanger Fäulnis in verschiedenen Medien der chem. und physiologische Nachweis gelingt. Die Nichtauffindung in manchen Fällen bezieht Vf. auf die Wanderung der Körperflüssigkeiten. (Vger. 1892. Heft 1; TMon. 6. 615. Nov. 1892.) PROSKAUER.

Maurel, *Über die Wirkung des Cocaïns auf das Blut von Menschen u. Kaninchen.* Bei Cocaïnvergiftungen scheint eine Zerstörung der Leukocyten, die dann Embolien bewirken, oder eine Sättigung des Bluts mit dem Mittel herbeigeführt zu werden. Bei Kaninchen genügt 0,01 Cocaïn mur., um die Leukocyten in 1 g Blut zu töten; 0,01 g intravenös injiziert, führt in weniger als 5 Min. zum Tode, bei hypodermatischer Anwendung oder Einbringen per os ist die 3-fache Dosis erforderlich. In 1 g menschlichen Blutes gehen die weifsen Blutkörperchen bei einer Dosis von 0,001 bis 0,0015, in 60 g durch 0,06—0,09 g zu Grunde. Die rasch wirkende toxische Dosis ist hier 0,015 für 100 g Blut. Die Gefahr bei subkutanen Cocaïninjektionen liegt in

der Konzentration und nicht in der Quantität derselben. Schwache Lsgg., etwa 0,05:100, können unbedenklich in verhältnismäfsig grofsen Mengen verwandt werden. (Therapeutic Gaz. 1892. 15/6.; TMon. **6**. 607. Nov. 1892.) PROSKAUER.

Baum, *Geht Tartarus stibiatus in die Milch über?* Die Milch einer Ziege und eines Schafes, welche in Zwischenräumen von 8 Tagen nacheinander 1, 2, 3 und 4, letzteres sogar noch 5 g, Brechweinstein erhalten hatten, so dafs zuletzt Vergiftungserscheinungen eingetreten waren, konnte ohne jeden Schaden von einem Menschen und zwei Hunden genossen werden. Mit Rücksicht darauf, dafs Hunde sehr leicht erbrechen, und die von ihnen aufgenommenen Milchmengen nicht unbeträchtliche waren, folgert Vf., dafs auch Kinder durch zufällige Verabreichung von Milch derartig behandelter Tiere nicht geschädigt werden. (Mon. prakt. Tierheilk. **3**. Hft. 9.; Hyg. Rundsch. **2**. 1052. 1/12. 1892.) PROSKAUER.

R. Laudenheimer, *Die Ausscheidung der Chloride bei Carcinomatösen im Verhältnis zur Aufnahme.* In zwei ohne Komplikationen durchgeführten Verss. zeigte die Chlorausscheidung, verglichen mit der Einnahme, kein in wesentlichen Punkten von der physiologischen Norm abweichendes Verhalten. In zwei Fällen, die entweder im Verlauf der Unters. oder von vornherein ein nicht normales Verhalten der Sekretionsorgane darboten, ergab sich eine ziemlich beträchtliche Verminderung der NaCl-Ausscheidung im Verhältnis zur Aufnahme. Ein generelles Urteil über den Chlorumsatz der Carcinomatösen kann Vf. aus seinen Verss. nicht abgeben. Es war für das Verhalten der Chlorausscheidung im Verhältnis zur Einnahme eine charakteristische, im Wesen der carcinomatösen Erkrankung begründete Veränderung nicht nachzuweisen. (Z. Klin. Med. **21**. 512—557. Berlin. I. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Albert Hammerschlag, *Über Hydrämie.* Unter Hydrämie versteht man alle Zustände, bei denen der relative Wassergehalt des Plasmas gröfser ist, als der normale. Zum Nachweis der Hydrämie genügt es, die D. des Serums, bez. Plasmas zu bestimmen; aus ihr kann man auf den Wassergehalt und, da die Eiweifskörper die Hauptmenge der festen Bestandteile desselben bilden, auch auf den Eiweifsgehalt schliefsen. Zur Bestimmung von D. benutzte Vf. sein früher publiziertes Verf. (**92**. II. 334); er benutzt aber jetzt für die Serumbestimmung ein eigens zu diesem Zwecke angefertigtes Aräometer mit einer von 1,015—1,035 fassenden, noch $^1/_2$ Teilstriche angebenden Skala. Um aus geringen Mengen Blut das Plasma zu gewinnen, benutzte Vf. die von ARTHUS und PAGOL gefundene Thatsache, dafs oxalsaure Salze noch in starker Verdünnung von 1 : 1000 die Gerinnung des Blutes hemmen. Ein Kapillarröhrchen wird in eine 3%ige Lsg. eines Alkalioxalates getaucht und durch Ausblasen wieder davon befreit. In dieses Röhrchen läfst man Blut einfliefsen, ohne Luft mit eintreten zu lassen. Sind ca. $^2/_3$ des ca. $^3/_4$ cm langen Kapillarröhrchens (von 1—2 mm Lumen) mit Blut gefüllt, so läfst man dasselbe, an beiden Enden mit Wachs verschlossen, stehen, wobei sich die Blutkörperchen absetzen, und in dem oberen Teile befindet sich eine von Blutfarbstoff vollkommen freie Fl. Derselbe stellt reines Plasma dar, manchmal jedoch tritt nachträglich Gerinnung ein und das Fibringerinsel retrahiert sich, so dafs man blofs Serum erhält. Die Unterschiede zwischen der D. des Serums u. Plasmas sind jedoch so klein, dafs man auf diese Verschiedenheiten keinen Wert zu legen braucht. Man trennt das Serum von der Blutkörperchenschicht, indem man die Kapillare durchschneidet. Die Verd. mit Oxalatlsg. ist so gering, dafs bei der Bestimmung von D. ein Fehler nicht gemacht wird.

Bei gesunden Erwachsenen fand Vf. eine mittlere D. des Serums von 1030, seltener 1031 u. 1032, etwas öfter zwischen 1029 u. 1030; zwischen beiden Geschlechtern liefs sich keine Verschiedendenheit erkennen. Bei Chlorosen ist D. des Serums meist normal, bei Anämien nur nach Blutverlusten vermindert, häufig jedoch ebenfalls normal; dasselbe gilt von Phthisikern und von mit malignen Tumoren be-

hafteten Personen. Bei fieberhaften Erkrankungen war das Serum etwas wasserreicher, in anderen Fällen hatte es normale Konstruktion. Bei Zirkulationsstörungen ist das Verhalten des Serums ebenfalls nicht das gleiche, bald ist es normal, bald ist es von geringerer D. Bei Nierenkranken ist das Blutserum öfter weniger konzentriert, als von Gesunden. Hydrämie besteht vorwiegend da, wo Hydropsien bestanden, während wenn diese fehlten, das Serum eine normale Konzentration hatte. Wie die Eiweifsunterss. im Harn ergaben, hatten Kranke, deren Urine mit starkem Eiweifsgehalte behaftet waren, ein normales Serum: Albuminurie allein führt also nicht zur Hydrämie.

Veränderungen in der Blutkonzentration nach starken Diuresen, veranlafst durch die Eingabe von Diureticis und nach Calomel bei Ödemen, treten nur in geringem Mafse auf. (Z. Klin. Med. **21**. 475—512. Wien. I. Med. Klin.) PROSKAUER.

Ernst Grawitz, *Klinisch-experimentelle Blutuntersuchungen.* Vf. ist der Frage über die Beziehung des Blutes zu den Fll. der Gewebe, bezw. über den Grad, sowie die Art des Austausches beider unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen näher getreten. Wenn die Schwankungen in der Konzentration des Blutes wirklich auf Aufnahme oder Abgabe von Fl. beruhen, so müssen sie natürlich in kurzen Zwischenräumen eintreten; Vf. liefert aus einer grofsen Reihe von Beobachtungen über D. des Blutes u. über schnell eintretende Schwankungen bei Menschen und Tieren einen Beitrag zur Kenntnis dieser wichtigen Wechselbeziehungen.

Die Dichte des Blutes wurde nach dem von SCHMALTZ angegebenen Verf. bestimmt. Ein Kapillarpyknometer von etwa 0,1 g Inhalt wurde zuerst leer und dann mit W. gewogen; nach gehöriger Austrocknung und Füllung mit Blut wurde das absolute Gewicht des letzteren bestimmt und D. in bekannter Weise berechnet. Behufs Entnahme des Blutes wurde in das Ohrläppchen ein Lanzettstich gemacht; die Röhrchen liefs man dann mittels Kapillarattraktion sich vollsaugen. Dabei fand man häufig, dafs das zweite Röhrchen ein erheblich geringeres Gewicht hatte, als das erste, was ohne Zweifel daher rührte, weil dieses Röhrchen wegen des so reichlich fliefsenden Blutes direkt in die Wunde hineingehalten wurde, wodurch ein Ansaugen von Gewebssaft und dadurch Verdünnung und Herabsetzung von D. des Blutes bewirkt wurde. Um aus den DD. die Menge des mit in das Blut hineingeratenen Gewebssaftes zu berechnen, bedient man sich der Gleichung: $x = \frac{m(s_2 - s_3)}{s_2 - s_1}$, worin m die Menge des untersuchten Blutes (nach erfolgter Verdünnung), s_1 die D. von x, s_2 = D. des Blutes in normaler Konzentration, und s_3 = D. von m ist. Die D. von Gewebsflüssigkeit und Lymphe kann man im Mittel zu 1,018—1,025 annehmen.

Weiter wurde die Veränderung der Blutdichte bei Schwitzenden untersucht; bei diesen wurde eine allmählich zunehmende Konzentration des Blutes konstatiert, deren Grad einen gewissen Mafsstab für die Menge des ausgeschiedenen Schweifses darbietet. Individuelle Eigenschaften verursachten immerhin eine Verschiedenartigkeit in den Resultaten. Nach Beendigung des Schwitzens erhält sich die Erhöhung von D. des Blutes noch eine Zeit lang, nach Aufnahme von Fl. per os erreicht sie bald die gewöhnliche Höhe. Bei Einw. von Kälte auf die Körperoberfläche findet mit der Kontraktion der Blutgefäfse und der Steigerung des Blutdruckes eine Konzentration des Blutes statt, die durch Austritt von Fl. aus letzterem veranlafst wird. Durch Erwärmung der Körperoberfläche tritt infolge der Dilatation der Gefäfse und des Sinkens des Blutdruckes Fl. in das Blut über, und damit fällt D. Amylnitrit-Einatmung vermag die D. des Blutes bedeutend herabzusetzen. (Z. klin. Med. **21**. 459 bis 474. Berlin. II. Med. Klin.) PROSKAUER.

H. Jäger, *Die Ätiologie des infektiösen fieberhaften Ikterus (Weil'sche Krankheit). Ein Beitrag zur Kenntnis septischer Erkrankungen und der Pathogenität der*

Proteusarten. Vf. schildert eine Epidemie von fieberhaftem Ikterus, welche unter Soldaten vorgekommen war, die in der Donau gebadet hatten. Die Krankheit wurde hervorgerufen durch Bakterien, welche der pleomorphen Proteusgruppe angehören. Eine spezifisch pathogene Proteusart ist nicht anzunehmen, vielmehr können alle Proteusarten in einem gewissen Grade als pathogen bezeichnet werden; sie erlangen Virulenz, sobald man sie mehrere Male durch den Tierkörper hindurch passieren läfst, u. aufserhalb desselben bei hoher Temperatur, reichem Gehalt des Nährmediums an Stickstoffsubstanzen und endlich vielleicht auch bei Anwesenheit gewisser anderer Bakterien. Daher erscheinen alle stickstoffhaltigen faulenden Substanzen, Fleisch, Fische, durch Jauche verunreinigtes W. verdächtig, nicht blofs Verdauungsstörungen, Intoxikationen, sondern auch schwere septische Infektionen herbeiführen zu können.

Bezüglich der in Ulm vorgekommenen Fälle Weil'scher Krankheit hat Vf. nachgewiesen, dafs die überwiegende Mehrzahl derselben auf das Baden in einem durch infizierte Zuflüsse verunreinigten W. zurückgeführt werden mufs. Die Infektion des Flufswassers mit hoch virulenten Proteusbakterien erfolgte daselbst durch eine an dem unreinen Donauzufluſs, der Blau, aufgetretene Geflügelseuche, welche ebenfalls durch eine Proteusart, die sich von der bei der Weil'schen Krankheit gefundenen nicht unterscheiden läfst, verursacht wurde. (ZH. **12**. 525—96. 9/12. 92. Stuttgart.)

Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. und P. Buisine, *Reinigung der Abwässer durch Ferrisulfat.* Vff. haben kürzlich (**92**. II. 337) ein vorteilhaftes Verf. zur Darst. des Ferrisulfats beschrieben. Sie haben dieses Salz zur Reinigung der Abwässer von Roubaix und Tourcoing benutzt. Diese Abwässer, die aufser den Küchenwässern auch die Wässer der zahlreichen Fabriken dieser Städte enthalten, ergiefsen sich in den kleinen Espierrebach, der infolge dessen aufserordentlich stark verunreinigt wird, und dessen Wasser man bis dahin in den Werken von Grimonpont mit Kalk gereinigt hat. Dieses Verf. ist aber sehr umständlich und doch unvollkommen, dagegen erhält man nach der Anwendung von Ferrisulfat in einfacher und praktischer Weise ein vollständig reines Wasser. Die folgende Tabelle giebt hierüber Aufschluſs. Sie giebt unter I die Zus. zweier ungereinigter Wässer an demselben Tage zu verschiedenen Stunden entnommen, unter II die Zus. des Wasser nach Reinigung mit 4 kg gelöschtem Kalk pro Kubikmeter, und unter III die Zus. nach Reinigung mit 1 kg Ferrisulfat pro Kubikmeter. Die Zahlen unter IIa und IIIa gelten dagegen für W., das nur mit 1,5 kg Kalk, bez. mit 0,4 kg Ferrisulfat pro Kubikmeter gereinigt worden ist. Die organische Substanz ist als Oxalsäure, die Alkalinität als Kalk ausgedrückt. Sämtliche Zahlen bedeuten Gramme und beziehen sich auf 1 l:

	I	II	III	I	IIa	IIIa
Trockenrückstand	5,75	3,70	2,10	3,20	1,65	1,06
Mineralstoffe	1,95	2,90	1,80	1,60	0,99	0,91
Fett	2,08	0	0	0,72	0	0
Organische Substanz	1,35	1,20	0,22	1,10	0,86	0,12
Alkalinität	—	0,80	neutral	—	0,26	neutral
Trockengewicht des Nds. durch die Reinigung	—	6,96	4,29	—	3,03	1,90

Das Gewicht des durch die Reinigung erhaltenen Nds. ist beim Ferrisulfat geringer als beim Kalk. Diese Ndd. wurden getrocknet und dann weiter verarbeitet. Ihre mittlere Zus. ist folgende:

Wasser	20,90
Mineralstoffe (Sand, Thon, Eisenoxyd)	30,63
Fett	30
Stickstoffhaltige organische Stoffe . .	18,47.

Man zieht das Fett mit Schwefelkohlenstoff aus und erhält eine Poudrette mit 3% Stickstoff. Das Fett läfst sich ebenfalls verwerten. (Cr. **115**. 661—64. [31/10.* 92.].)
SACHSSE.

Fr. Nothwang, *Über den Wärmeverlust des bekleideten Fufses durch Kontakt mit dem Boden.* Man kann annehmen, wie dies Vf. aus den kalorimetrischen Resultaten seiner Verss. schliefst, dafs beide Füfse gleichmäfsig die Wärme abgeben, denn die Messungen zeigen für den rechten Fufs nur ein ganz minimales Übergewicht. Durch die Strumpfbekleidung wird die Wärmeabgabe vermindert, und zwar wirkt der Wollstrumpf am meisten, der Seidenstrumpf weniger und am schlechtesten der Baumwollstrumpf wärmesparend. Den Hauptanteil an der Behinderung des Wärmeverlustes nach dem Boden zu hat die Bekleidung mit Schuhwerk und weniger die Strumpfbekleidung. Ein nasser Seidenstrumpf läfst ca. 22% und ein nasser Wollstrumpf ca. 30% mehr an Wärme durch wie ein trockener. (AH. **15**. 314—30. Berlin. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

K. B. Lehmann u. Ch. Nufsbaum, *Über die Bestimmung der Mauerfeuchtigkeit.* Vff. wenden sich gegen verschiedene von EMMERICH (**92**. II. 98) geäufserte Ansichten, welche die früheren Abhandlungen der Vff. betreffen (**89**. II. 94. 336). Die EMMERICH'sche Methode hat vor allen Dingen den Vorzug, den von SOXHLET angegebenen Trockenschrank zu verwenden, auch kann das Resultat nur dadurch gewinnen, dafs man gröfsere Mörtelmengen mit der Stanze entnimmt. (AH. **15**. 330 bis 340. Würzburg.)
PROSKAUER.

W. Prausnitz, *Die Kost der Haushaltungsschule und der Menage der Friedr. Krupp'schen Gufsstahlfabrik in Essen. Ein Beitrag zur Volksernährung.* Die Kost der Haushaltungsschule, in der Töchter von Bediensteten und Arbeitern der Fabrik, die das 14. Lebensjahr zurückgelegt haben, in der Führung des Haushaltes ausgebildet werden, besitzt im Durchschnitt pro Tag und Kopf berechnet 100,5 g Eiweifs, 74,6 g Fett u. 415,2 g Kohlehydrate zu einem Preise von 54,2 Pfge. Da die Mädchen in einem sehr guten Ernährungszustande die Schule verlassen, so kann man annehmen, dafs für die Ernährung von 14—18jähr. Mädchen, bei einem Körpergewicht von durchschnittlich 45 kg, die Zufuhr einer Nahrung mit ca. 100 g Eiweifs, 75 g Fett und 400 g Kohlehydrate nötig sein wird, wenn sie ihrer Arbeit nachkommen, sich dabei wohl fühlen und in gewünschter Weise an Gewicht zunehmen sollen.

Für die Kost der Menage, welche für die Arbeiter selbst bestimmt ist, wird von den Mitgliedern der Menage pro Tag 80 Pfge. eingezahlt. Pro Kopf und Tag enthält die Kost durchschnittlich 139 g Eiweifs, 113 g Fett und 677 g Kohlehydrate, wovon auf das Mittagessen 61 g Eiweifs, 81 g Fett und 480 g Kohlehydrate kommen, auf das Abendessen 29 g Eiweifs, 21 g Fett und 207 g Kohlehydrate; 24 g Eiweifs, 32 g Fett und 197 g Kohlehydrate werden aufserdem als Roggenbrot und Butter geliefert. Diese Zahlen können als Minimum angenommen werden. Die KRUPP'sche Nahrung ist etwas reicher an Nahrungsstoffen, als die anderer Arbeiter, an denen bisher Unterss. angestellt wurden. Einige Physiologen halten eine viel geringere Eiweifsmenge, als sie VOIT verlangt, für ausreichend zur Ernährung; man darf aber die Verhältnisse, unter denen man einige Zeit existieren kann, nicht auch für hygienisch gute halten. Mit demselben Rechte, mit dem man die Herabsetzung der Eiweifszufuhr befürwortet, weil einzelne Personen kurze Zeit eine dementsprechende Kost ertragen, könnte man auch das Hungern empfehlen. Arbeitern soll man aber eine Kost geben, die nicht

nur Monate, sondern Jahre lang unausgesetzt den Körper gesund und arbeitsfähig erhalten mufs. (AH. **15**. 387—408. München.) PROSK.

Max Jolles, *Untersuchung über die Filtrationsfähigkeit des patentierten Wasserfilters „Puritas"*. Das Filter „Puritas" besteht aus einem Reservoir, in welchem eine Serie von senkrecht stehenden Rahmen sich befindet, die mit Filztuch überspannt sind. Diese Rahmen sind durch ein Flanschenrohr, das heberartig aufsteigt u. als Saugrohr dient, verbunden. Die Filterschicht wird durch sterilisierten Asbest gebildet, welcher sich durch die Wirkung des Saugrohres an das Filzgewebe anlegt. Das zu filtrierende W. läuft in das offene Filterreservoir u. wird vermittels des oben erwähnten Hebers durch die bespannten Asbestdecken abgesaugt.

Vf. hat dieses Filter unter Benutzung eines mit verschiedenen Bakterienarten infizierten W. auf seine Fähigkeit, diese zurückzuhalten, geprüft. Während der ersten Zeit der Filtrationsperiode wurden keine oder nur wenige Mikroorganismen (Prodigiosuskeime) vorgefunden, obwohl dem W. sehr grofse Mengen davon einverleibt worden waren. Das Filter ist undurchlässig für alle in und auf seinen Lamellen abgelagerten Keime, so dafs ein Durchwachsen der letzteren als ausgeschlossen angesehen wird. Jedoch ist der Apparat nicht im stande, auf die Dauer keimfrei zu filtrieren. Die Durchlässigkeit nimmt zu mit der Betriebsdauer, ein Resultat, welches mit dem von WEICHSELBAUM an dem ähnlich konstruierten BREYER'schen Mikromembranfilter erhaltenen übereinstimmt. Allerdings ist selbst bei langem Gebrauch die Anzahl der Bakterienkeime im Filtrate bedeutend herabgesetzt. (Bei Kohlefiltern nimmt bekanntlich mit der Betriebsdauer die Keimzahl im Filtrate zu und kann sogar diejenige des unfiltrierten W. noch weit übertreffen. D. Ref.)

Da das Filter Puritas sich leicht auseinander nehmen u. reinigen läfst, wozu W.-Dampf sehr geeignet ist, so läfst sich der eben gerügte Übelstand leicht beseitigen. Mit vollem Recht betont der Vf., dafs die Technik noch nicht die hygienisch berechtigte Forderung, dafs ein für geeignet zu bezeichnendes Filter ein vollkommen steriles W. liefern müsse, erfüllt habe, und dafs auch das Filter Puritas dieser Anforderung nicht entspricht, dafs es aber den Filtern zur Seite gestellt werden könne, welche bis jetzt als die besten gelten. (CBk. **12**. 596—605. 31/10. [Aug.] 92. Wien.) PROSKAUER.

Balland, *Versuche über Biskuit und Brot*. Die innere Temperatur des aus dem Ofen kommenden Brotes liegt immer zwischen 97 und 100°, selbst wenn man die im allgemeinen 30 Minuten betragende Backzeit auf 40 Minuten ausdehnt. Erst nach 5—6 Stunden hat ein Brot von 1 kg die umgebende Temperatur vollständig angenommen. Die Krume enthält gewöhnlich 38—49% W. und die Rinde 16—25%. 100 g Rinde haben also denselben Nahrungswert wie 135 g Krume. Das Verhältnis des W. in Krume und Rinde ist unabhängig vom Gewichte des Brotes und von seiner Gestalt. Um den Gehalt des Brotes an W. zu bestimmen, ist es nicht gleichgültig, welchen Teil des Brotes man nimmt. Über diese Probenahme giebt Vf. besondere Vorschriften. Das W. in dem Biskuit für die Truppen schwankt je nach der Jahreszeit zwischen 11—14%. Das aus dem Ofen kommende Brot trocknet bei Aufbewahrung an einem trocknen und luftigen Orte langsam bis auf 12—14% W. aus. Die Austrocknungszeit beträgt für Brote von 750 g 30—40 Tage, für kleine, lange Brote von 70—100 g nur 8—10 Tage. Diese enthalten nach Austrocknung an freier Luft nicht mehr W. als das gewöhnliche Biskuit und halten sich ebenso gut wie dieses. Sie weichen in Thee, Kaffee etc. besser als das gewöhnliche Suppenbrot des Soldaten und behalten diese Eigenschaft lange Jahre. Man hat so ein wahres Reservebrot, das allen Biskuits überlegen ist. (Cr. **115**. 665—67. [31/10.* 92.].) SACHSSE.

Matteo Spica und **Luigi de Blasi**, *Sicilianische Käse*. Vff. geben die Analysen einer grofsen Anzahl solcher Käsesorten. Bestimmt wurde W., Aschenbestandteile,

Chlornatrium, Phosphate, Fett, N-haltige Substanzen, zerlegt in Eiweifs-, Amid- und Ammoniakstickstoff u. Acidität des wss. Auszugs. (Staz. **23**. 133—53. August 1892.)
SACHSSE.

G. Rupp, *Über die Majoransorten des Handels.* Bei der Beurteilung des Majorans mufs zwischen solchem französischer und deutscher Herkunft, sowie zwischen Majoran in Blättern (sogenanntem abgerebelten) und zwischen zerschnittenem Majoran unterschieden werden. Auf Grund mehrerer Prüfungen schlägt der Vf. die folgenden Grenzzahlen vor: Für zerschnittenen und gepulverten deutschen Majoran 10,0% Asche mit 2% Sand, für ebensolchen französischen 12,5% Asche mit 2,5% Sand, für deutschen Blättermajoran 14,5% Asche mit 2,5% Sand, für französischen Blättermajoran 16,5% Asche mit 3,5% Sand. Die Analyse der *Majoranasche* ergab folgende Zusammensetzung:

Majoran	SiO_2 + Sand	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	K_2O
Deutscher	26,520	17,600	4,760	7,300	1,050	20,180
Französischer	19,440	24,800	6,740	6,064	Spuren	18,335

Majoran	Na_2O	SO_3	Cl	P_2O_5	CO_2
Deutscher	0,677	4,920	2,050	8,880	6,063
Französischer	0,649	4,800	1,510	9,100	8,562.

Herhorzuheben ist der grofse Unterschied im Mangangehalt der Asche des deutschen Majorans gegenüber der Asche des französischen Majorans. (ZAng. 1892. 681—83. 15/11. 92. Karlsruhe, Grofsherzogl. Bad. Lebensmittel-Prüfungsstation. BODL.

H. Noerdlinger, *Die Erdnufsgrütze, ein neues fett- und stickstoffreiches Nährmittel.* Durch teilweise Entfettung, Reinigung und Vermahlung hat der Vf. aus den bei der Ölgewinnung hinterbleibenden Erdnufsrückständen Backmehle von sehr hohem Gehalt an Proteïn und Fett dargestellt, die sich nach J. KOENIG als Volksnahrungsmittel sehr empfehlen, weil sie dem Organismus die Stoffe zuführen, die gerade bei vorzugsweisem Kartoffelgenufs fehlen. Es ist nun ferner gelungen, eine zur Bereitung von Suppen und anderen Speisen verwendbare Grütze darzustellen, die dem bisher an Nährstoffen reichsten Nahrungsmittel, der Sojabohne, erfolgreiche Konkurrenz zu bieten geeignet ist. Das Prod. besteht aus kleinen, linsen- bis erbsengrofsen, meist länglichen Stücken von gelblichweifser Farbe, ist auch im rohen Zustande schmackhaft und besitzt folgende Zus.:

Wasser	Asche	Fett	Stickstoffsubstanz	Stickstofffreie Extraktivstoffe	Rohfaser
6,54	3,87	19,37	47,26	19,06	3,90%

Das Prod. wird aus den feinsten Sorten der afrikanischen Erdnufs dargestellt, aus der vorher in der Kälte feinstes Tafelöl ausgepreist wird, während das Preisgut gereinigt, geröstet und sortiert wird. Es besitzen 1000 g Erdnufsölgrütze dieselben Nährwerteinheiten (nach J. KÖNIG) wie 1258 g Sojabohnen, 1671 g Linsen, 1790 g Bohnen, 1822 g Erbsen. Der Preis von 1 kg beträgt etwa 40 Pfennige, und man kauft demnach für 1 M 1181,5 g Eiweifs, 484 g Fett und 477 g Kohlehydrate, während man von den nächst wohlfeilen Erbsen für eine Mark erhält 905 g Eiweifs, 10 g Fett, 2312 g Kohlehydrate und von dem billigsten animalischen Nahrungsmittel, dem Magerkäse, 530 g Eiweifs und 100 g Fett. Die Zubereitung der Erdnufsgrütze ist ähnlich wie die der Leguminosen; zum Kochen mufs weiches W. oder hartes W. mit Natriumbicarbonatzusatz verwendet werden. Der Geschmack ist angenehm. (ZAng. 1892. 689—90. 15/11. 92. Bockenheim.) BODLÄNDER.

Ant. Stift, *Einige Analysen von Käse und Milchproben.* Vf. teilt zunächst die Analyse des in Wien besonders geschätzten *Imperialkäses* von R. MARKERT in Fulnek

mit, der den englischen Rahmkäsen nahe kommt, sowie die Analyse des sogen. *Seeburger Käses* von v. KLEIN:

	W.	Eiweifs	Fett	Milchzucker	Salze	Summe
Imperialkäse .	31,20%	8,38%	53,40%	3,92%	3,10%	100,00%
Seeburger Käse	30,68%	24,38%	30,68%	2,99%	5,27%	100,00%.

Schafmilch von einem Schafe, das 36 Monate alt war und angeblich 400—500 l Milch lieferte, ergab (Morgenmilch): $D^{17.5}$. 1,0346, W. 80,22, Eiweifs 5,18, Fett 6,99, Milchzucker 6,62, Asche 0,99 (P_2O_5 : 0,40). — *Kuhmilch.* Bretoner Race. Morgenmilch ergab: $D^{17.5}$. 1,0312, W. 84,81, Eiweifs 4,68, Fett 5,59, Milchzucker 4,19, Asche 0,73 (P_2O_5 : 0,24). *„Kondensierte Soxhlet'sche Milch von Löflund & Co., Stuttgart,* ergab: W. 58,43, Eiweifs 10,64, Fett 10,46, Milchzucker 18,31, Asche 2,16. (ZNH. **6**. 454—55. Wien. Vers.-Stat. d. Central-Ver. f. Rübenzucker-Inst.) HEFELMANN.

Uhl, *Untersuchungen der Marktmilch in Gieſsen.* In Gieſsen existiert eine den Milchverkehr betreffende Verordnung, die bewirkt, daſs Milchfälschungen nur selten vorkommen. Die mit Marktproben ausgeführte chemische Unters. zeigte daher nur in einem Falle eine Verfälschung durch Wässerung. Die Unterss. erstreckten sich ferner noch auf Schmutzgehalt und Bakterienanzahl. Unter 29 Proben zeigte keine einen so hohen Schmutzgehalt, wie ihn RENK in einem Falle in Halle gefunden hat. Die geringste Menge Schmutz beträgt 3,8 mg, die höchste 42,4 mg (als Trockensubstanz, entsprechend einem Gehalt von 19—222 mg frischen Kuhkotes im Liter, vgl. SCHULZ, **92**. II. 231). Dieser Schmutz gelangt nicht nur beim Melken in die Milch, sondern auch beim Verkauf derselben, wobei nämlich anstatt auszugieſsen, die Milch mit einem Maſsgefäſs ausgeschöpft wird, wobei die Hand fast immer in die Milch mit eintaucht. Es sollten jedenfalls nur groſse faſsähnliche Gefäſse mit fest verschlieſsbarem Deckel zugelassen werden, aus denen die Milch durch einen Hahn abgelassen wird.

Die Zahl der entwicklungsfähigen Keime in der Gieſsener Marktmilch ist, wie vorauszusehen war, eine sehr schwankende; im allgemeinen nahmen die Mittelwerte für dieselbe stetig ab, je geringer der Schmutzgehalt war. Dieser Wert ist ein nur relativer, da es für die Keimzahl sehr darauf ankommt, wie lange die Milch schon gemolken war.

Vf. geht nun zur Acidität der Milch über; er bestimmte das sogen. *„Inkubationsstadium der Gerinnung"* (PLAUT, **91**. II. 891). Danach hängt letzteres von der Keimzahl ab. Die Probe, deren Ende des Inkubationsstadiums nach 32 Stdn. bei 18° C. eintrat, enthielt auch die geringe Keimzahl von 10 500 im Kubikzentimeter. Erzielt wurde dieses Resultat durch groſse Reinlichkeit und starkes Kühlen nach dem Melken. Zwischen der 2. und 5. Stunde lag das Ende des Inkubationsstadiums bei Milch mit der durchnittlichen Keimzahl von 6187866, zwischen der 5.—9. Stunde mit 619 033 und zwischen der 9. und 23. Stunde mit 220 016 Keimen.

Unter den Bakterien der Milch gelang es dem Vf., mitunter das Bacterium coli comm. zu isolieren und als solches zu diagnostizieren; Tuberkelbacillen fand er im Milchschmutz nicht vor. Letztere Unters. fand nur mit Hilfe gefärbter Deckglaspräparate u. nicht an Tieren statt. (ZH. **12**. 475—84. 9/12. 92. Hyg. Inst. Gieſsen.) PROSKAUER.

Rud. Virchow und **E. Salkowski**, *Russisches Hungerbrot.* Dasselbe wurde während der letzten Hungersnot in den Distrikten an der Wolga von den armen Leuten gebraucht. Das Stück, das Vf. erhielt, stellte eine ganz ausgetrocknete schwärzliche M. von torfartigem, fast verkohltem Aussehen dar, in der man allerlei Überreste von pflanzlichen Teilen erkennen kann. Der Angabe nach ist es aus Samen von Chenopodium murale gewonnen worden, einem sehr gewöhnlichen Unkraut in der Nähe ländlicher Ansiedelungen. Die von SALKOWSKI ausgeführte Analyse ergab,

daſs es sich um eine an Eiweiſs und Fett sehr reiche Substanz handelt, welche, theoretisch und ohne Rücksicht auf etwaige feinere Bestandteile betrachtet, einen ungewöhnlich hohen Nahrungswert besitzt und sich dadurch den sogen. Proteïnmehlen anschlieſst, die kürzlich in den Handel gebracht wurden. Die Analyse des Hungerbrotes ergab die unter I stehenden Zahlen für die wasserhaltige Substanz u. für die Trockensubstanz, denen unter II die mittlere Zus. des Roggenbrotes beigefügt ist:

	I	I	II	II
Amylum	36,52	40,47	47,87	85,51
Eiweiſs	11,79	13,07	6,02	10,75
Fett	3,79	4,20	0,48	0,86
Cellulose	15,06	16,69	0,30	0,54
Asche	23,08	25,57	1,31	2,34
Wasser	9,76	—	44,02	—

Wieviel von dem Eiweiſs verdaulich ist, bleibt allerdings zweifelhaft. (VAr. 529—30.) **130.** SACHSSE.

Béla von Bittó, *Über die Verfälschungen der Paprikawaren.* Über Paprikawaren liegen bisher nur spärliche Unterss. vor. Die freie Vereinigung bayer. Chemiker forderte 1885 nur die mkr. Prüfung des Paprikas, der Verein der Schweizer analyt. Chemiker beschloſs heuer, daſs nur Paprika mit mindestens 25% alkoh. Extrakt und mit nicht mehr als 5% rein weiſser, in HCl l. Asche als rein zu betrachten sei. — Die gewöhnlichen Paprikafabrikate werden durch Mahlen der ganzen Schote ohne Auslese erhalten und besitzen deshalb eine blasse Farbe. Auch reife Schoten liefern, da sie oft blaſs oder gelblich sind, oft ein blasses Mahlgut. Den besten, sog. Rosenpaprika stellt man aus den schönsten, erlesenen und bestentwickelten roten Schoten dar, die vom Samen und Samenträger getrennt, gewaschen und getrocknet werden. Die Schalen werden dann mit den Samen (ohne Samenträger) zusammen vermahlen. In der Regel wird das Vermahlen von eigens dazu eingerichteten Fabriken, selten von den Produzenten selbst ausgeführt. Die Zus. dreier reiner Paprikasorten war folgende:

	W.	Asche	Äther-Extrakt	Roh-proteïn	N-freie Stoffe	Roh-faser	N
Rosenpaprika v. Gebr. PALFY in Szegedin	10,000	5,330	12,540	14,275	35,795	21,960	2,284
Rosenpaprika v. SZENES in Budapest	9,345	5,290	11,450	16,894	39,784	17,275	2,703
Paprika (mittl. Qual.) von SZENES in Budapest . .	8,312	6,420	11,850	17,581	34,637	21,200	2,827

Der Aschengehalt bei Produkten erster Qualität schwankt zwischen 5 und 6,5% und beträgt bei Produkten zweiter Qualität bis 7%. Die Asche der Primasorten ist weiſs oder grauweiſs, diejenige der Sekundasorten grünlich infolge des Mitvermahlens der stärker Mn-haltigen Samenlager. Da der Samenträger (9% der ganzen Frucht) sehr reich an N ist, so enthalten die Sekundaprodukte mehr N als die Primaprodd. Wie es scheint, enthält der Samenträger einen der wirksamen Bestandteile des Paprikas. — *Verfälschungen des Paprikas.* Am häufigsten wird Paprika mit der giftigen Mennige gefälscht; hierauf folgen die Verfälschungen mit mineralischen Beimengungen als Mörtel, erdige Bestandteile, seltener mit Ziegenmehl, dann mit Stärke führenden Substanzen, besonders mit Maismehl, mit Campecheholz etc. Zum *Nachweis der*

Mennige erschöpft man die Probe mit A. und wäscht den Rückstand mit Ä. aus. Bei Ggw. von Mennige ist der Rückstand rötlich gefärbt, bei reinem Paprika schwach gelblich. Der exakte Nachweis im Rückstand ist nach bekannten Verff. zu führen. — Von der Asche sollen sich, wie die schweiz. analytischen Chemiker vorschreiben, 95% in HCl lösen. Die Forderung der schweiz. Chemiker von einem 25% Mindestgehalt an alkoh. Extrakt hat nach Ansicht Vfs. keinen praktischen Wert. (ChZ. **16**. 1836—37.) HEFELMANN.

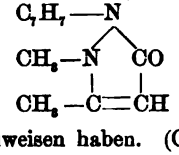
Pharmazeutische Chemie.

G. Kottmayer, *Natrium chloroborosum.* Dieses seiner Zeit als Desinfektionsmittel empfohlene Präparat hat jedenfalls eine schwankende Zus., denn während von anderer Seite einmal 2,28% wirksames Chlor darin nachgewiesen werden konnte, enthielt eine jüngst bezogene Probe nur 0,028%. Diese geringe Chlormenge, sowie eine minimale Spur Eisen wurden bei der Analyse nicht weiter berücksichtigt. Es wurde gefunden:

H_2O 40,10%, NaCl 3,09%, Na_2O 17,23% B_2O_3 39,58%.

RÜGER hat für das sogen. Natrium chloroborosum die Formel $Bo(NaO)_2Cl$ aufgestellt, die, von anderen Bedenken abgesehen, nirgends mit der Zus. im Einklange steht. Aus alledem kann gefolgert werden, daſs das Präparat nichts weiter vorstellt, als einen bereits verwitterten, mit Chlorgas imprägnierten Borax. (PP. **25**. 1192 bis 1194. 13/11. 92.) SACHSSE.

J. D. Riedel, *Tolypyrin und Tolysal.* Während das p-Äthoxyphenyldimethylpyrazolon die energische Wirkung des Antipyrins teilt, ist dies mit dem Tolypyrin nicht der Fall. Dasselbe ist *p-Tolyldimethylpyrazolon* von der Formel:



Dieses Tolypyrin läſst sich ebenso wie das Antipyrin zu Salipyrin, mit Salicylsäure zu *p-Tolyldimethylpyrazolonsalicylat*, Tolysal, vereinigen. Letzteres bildet farblose Krystalle, F. 101—102° C., ist wl. in W., ll. in A. Beide Präparate sollen therapeutische Erfolge aufzuweisen haben. (ChZ. **16**. 1824. 3/12. 92. Berlin.) PROSKAUER.

Bernin, *Butylhypnal.* Diese Verb. wurde vom Vf. aus gleichen Mol. Butylchloral und Antipyrin in ähnlicher Weise dargestellt wie das Hypnal oder Chloralantipyrin. Der Körper bildet farblose, zarte Krystalle von gröſserer oder geringerer Dichte je nach der Konzentration der Lsgg., die zur Darst. verwendet werden. Der Geruch des Butylhypnals erinnert an Butylchloral, der Geschmack ist bitter u. fade. F. 70°, l. in W., ll. in A., Ä., Chlf. etc. Die Lsg. wird durch Eisenchlorid rot gefärbt und giebt mit Pikrinsäure einen reichlichen Nd. von rechteckigen Blättchen. Mit Alkalien zersetzt sich das Butylhypnal zu Antipyrin, Alkaliformiat und Propylchloroform. Erfahrungen über die Verwendbarkeit des Butylhypnals als Hypnoticum stehen noch aus. (PP. **25**. 1244. 27/11. 92.) SACHSSE.

Stackler und **Dubief**, *Asaprol.* Das Asaprol ist β-naphtol-α-monosulfonsaures Calcium und stellt ein weiſses, neutral reagierendes Pulver vor, ist l. in 15 Tln. W. und in 3 Tln. A. 2 ccm einer 5%igen Lsg. zu 5 ccm einer Cholerabouillonkultur hinzugesetzt, verzögerten die Entw. der Bacillen, desgleichen diejenige von Herpes tonsurans und Typhus. 3 ccm der Lsg. töteten Cholera, Herpes tons., während Typhus, Staphyloc. aureus, Anthrax u. Bac. pyocyan. bei dieser Konzentration nur

eine Wachstumsverzögerung erfuhren. 1 ccm einer 15%igen Lsg. tötete den Bacillus der Cholera, von Typhus, Staphyloc. aureus, Anthrax und zu 2 ccm auch den Pyocyaneus. Das Mittel wirkt nicht reizend, ruft bei Kaninchen subkutan injiziert lokal keine Erscheinungen hervor, wird vom Verdauungstraktus gut vertragen, geht schnell in den Urin über und ist nur wenig toxisch. Die tödliche Dosis ist 0,5 g pro kg Tier. Vff. wollen das Mittel nur innerlich applizieren bei Gicht, Rheumatismus u. verschiedenen infektiösen Zuständen. (TMon. **6**. 603—4.) PROSKAUER.

J. van Eyk, *Noch einiges über Kreolin.* Zur Kreolinbereitung verwandte Vf. die Fraktion 215—300° des Rohcarbols. Zur Entfernung von Phenol schüttelte er wiederholt mit 5%ig. Natronlauge aus, im Ganzen mit 750 ccm auf 1200 g Öl. Zur Reinigung von Pyridinbasen bedient er sich der von STROINK vorgeschlagenen (**92**. II. 1032) Methode, nämlich Auflösen in 95%ig. A. u. 5% H_2SO_4 und Eingießen in W., aber mit der Verbesserung, dem W. vorher 8% H_2SO_4 zuzusetzen. Die Ausbeute an reinem Kreolinöl betrug ca. 50% vom Rohcarbol. In demselben löst er 40 bis 50% Kolophonium auf. Um ein gut emulgierendes Kreolin zu bekommen, thut man gut, nicht zu wenig Natronlauge zu nehmen. Da ein zu hoher Alkaligehalt aber andererseits schädlich ist, hat Vf. versucht, denselben Zweck auf andere Weise zu erreichen. Es gelang ihm dies, indem er dem W., mit welchem er die Emulsion bereitete, ca. 15% Spiritus zusetzte. (NedPh. **4**. 370—73. Dez. 1892.) MUHLERT.

J. van Eyk, *Löslichkeit einiger Arzneimittel in Benzol.* Vf. bestimmte die Löslichkeit folgender Arzneimittel in Bzl. Es löste sich 1 Gewichtsteil:

β-Naphtol in . . .	30,00 Bzl.	Naphtalin in	2,32 Bzl.
Betol (Naphtosalol) in	3,5 „	Saccharin in	607,00 „
Salol in	0,35 „	Phenacetin in . . .	358,00 „
Resorcin in	268,00 „	Antifebrin in	100,00 „
Methacetin in . . .	180 „	Jodol in	30,00 „
Antipyrin in	15,5 „		

α-Naphtol und Aristol lösen sich sehr leicht, Hydrochinon nur spurenweise. (NedPh. **4**. 373—74. Dez. 1892.) MUHLERT.

C. Engler und **E. Dieckhoff**, *Über die Teerölseifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfektion, insbesondere über das Lysol.* Teerölenseifenlsgg. sind schon 1874 zu Desinfektionszwecken verwendet worden. Die Eisenbütteler *Sapocarbole* SCHENKEL's wurden in den Jahren 1884, 1887 und 1888 in Fachzeitschriften erwähnt, aber kaum beachtet, da über ihre chemische Zus. und ihre Herstellung nichts bekannt gegeben wurde. 1887 traten zu den beiden SCHENKEL'schen Sapocarbolen, von denen das eine mit W. emulgierende, das andere völlig klare Lsgg. liefert, die *Kreoline* von JEYE und ARTMANN, die sich dem emulgierenden Sapocarbol SCHENKEL's anreihen. 1889 wurde das DRP. W. DAMMANN's betr. der Darst. des *Lysols*, eines in W. klar l. Teerölseifenpräparates bekannt, kurze Zeit darauf NOCHT's Darst. wss. Lsgg. von roher Carbolsäure in Seifen, sowie bei Darst. von *Solveol* und *Solutol* von FR. v. HEYDEN's Nachf., ferner des in W. l. *Phenolins* von ARTMANN und ähnlicher Präparate, bezw. Nachahmungen. Im Jahre 1890 (**90**. II. 526. 887) unterschied ENGLER zwischen zwei verschiedenen Teerölseifenpräparaten vom Gesichtspunkte ihrer Löslichkeit in W.: 1. Lsgg. von Teerölen in Seifen (z. B. Lysol) u. 2. Lsgg. von Seifen in Teerölen (z. B. Kreolin). Die ersteren bleiben beim Verdünnen mit W. klar, die letzteren geben Emulsionen. Man kann nämlich: 1. Mischungen von Kresol mit Seifen darstellen, die je nach der Seifenmenge beim Verdünnen mit W. klar bleiben oder aber Ausscheidungen von Kresol geben; 2. kann man in gleicher Weise KW-stoffseifenlsgg. bereiten, die je nach dem gegenseitigen Mengenverhältnis von Seife

und KW-stoff beim Verdünnen mit W. klar bleiben oder aber emulgieren; 3. endlich können auch entspr. Mischungen, die gleichzeitig Kresol und KW-stoffe enthalten, dargestellt werden. Schon von früheren Verss. her war ENGLER die von HAMMER (**91**. II. 550) erwähnte Thatsache bekannt, daſs sich KW-stoffe in Seifen bei Ggw. von Kresolen leichter in Seifen lösen, daſs sie aber im allgemeinen schwerer l. in Seife sind als Phenole. Die Angriffe HÜPPE's und HAMMER's gegen die Einteilung der Teerölseifenpräparate, sowie insbesondere gegen das Lysol werden von den Vff. unter ausführlicher Begründung zurückgewiesen. Auf die Natur der verwendeten Seife kommt, wie schon OTTO und BECKURTS (**89**. I 645) zeigten, viel an: Harzseife ist weit ungeeigneter als gewöhnliche Fettseife zur Lsg. der Teeröle. Die Emulsion der Kreoline wird bei einigen Handelspräparaten nicht nur durch KW-stoffe, sondern daneben auch durch Kreolin erzeugt. Vff. weisen besonders darauf hin, daſs Lysol nur neutrale Seife enthält und nur bei starker Verdünnung infolge der alkal. Rk. der entstehenden basischen fettsauren Salze schwach alkal. reagieren muſs; eine irgend nachweisbare Oxydation der Kresole findet selbst beim längeren Stehen der verd. wss. Lsg. nicht statt; endlich bilden sich auch bei der Darst. des Lysols keine Kresolalkalisalze. Entgegen der Angabe HAMMER's, Lysol sei ein Gemisch aus Seife, KW-stoffen, Kresolen, Xylenolen etc. und habe eine inkonstante Zus., beweisen Vff., daſs sowohl Lysol pur. wie Lysol crud. stets konstant zusammengesetzt sind u. 50% Kresol enthalten. Den Seifengehalt des Lysols erkannte BUTTERSACK (**92**. II. 580) geradezu als einen Vorteil des Präparates. Die vergleichenden Verss. HAMMER's über die desinfizierende Wirkung verschiedener Kresolpräparate (Solveol, Solutol, Kreolin, Lysol), bei denen sich ein ungünstiges Ergebnis für Lysol herausstellte, erwiesen sich als wertlos, da HAMMER diese unter völlig ungleichen Bedingungen angestellt hat, z. B. eine 1,25%ige Solveollsg. mit einer 0,3%igen Lysollsg. verglichen hat. Auf gleichen Kresolgehalt bezogen, berechnet sich aus den Verss. HAMMER's und BUTTERSACK's die gleiche Wirkung für Lysol und Solveol; im Lysol stellt sich zudem der Kresolgehalt noch um 50% billiger als im Solveol (Lsg. von Kresol in kresotinsaurem Alkali). Für das Lysol des Desinfiziens und Antiseptikum haben sich in jüngster Zeit besonders günstig ausgesprochen: SCHOTTELIUS, V. GERLACH, HÄNEL, O. VULPIUS, REMOUCHAMPS und SUGG, B. HIRSCHEL, BRAUN, MICHELSEN, AD. PÉE, SPENGLER, FOTH, A. STRAUBE, M. REUTER, RAUPENSTRAUCH, FRITZ LÜSCHER u. a.

Vff. haben im Verein mit THEODOR SCHMITT die chemische Seite der Teerölseifenpräparate sehr eingehend behandelt, um die Frage der Löslichkeit der KW-stoffe, der Phenole etc. in wss. Salzlsgg., in Alkalisalzen organ. Säuren und endlich der Löslichkeit der KW-stoffe in Salzlsgg. bei Ggw. von Phenolen aufzuklären. 1. *Über die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in wässerigen Lösungen fettsaurer Salze.* Zur Verwendung kamen einerseits die Alkalisalze, auch ein Pb-Salz, der Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Capronsäure, ferner der Stearinsäure, andererseits die Fraktionen von 50 zu 50° eines Elsässer rohen Erdöls. Es ergab sich mit Sicherheit, daſs die eintretende Lsg. zwar eine geringe ist, aber mit steigendem C-Gehalt erheblich zunimmt. Überschuſs von Alkali beeinträchtigt die Lsg. der Erdölkohlenwasserstoffe erheblich, Überschuſs an Säure dagegen erhöht dieselbe in sehr hohem Maſse. Bei der Prüfung der Einw. der Phenole auf die Löslichkeit der gesättigten KW-stoffe in neutralen Seifen ergab sich im allgemeinen, daſs die Wasserlöslichkeit eines Gemisches von Phenolseife mit KW-stoffen mit zunehmendem Gehalt an letzteren abnimmt; für Lysol stellte sich die günstige Thatsache heraus, daſs die Wasserlöslichkeit eines Gemisches von 50%ig. Kresolseife (Lysol) und KW-stoffen des Erdöls mit steigendem Gehalt an KW-stoffen zunächst nicht unerheblich zunimmt, u. daſs erst nach Zusatz eines sehr bedeutenden Überschusses an KW-stoffen wieder eine Abnahme der Wasserlöslichkeit bemerklich wird. Verss. mit reinen

KW-stoffen lehrten, daſs mit zunehmendem KW-stoffgehalt die Wasserlöslichkeit abnimmt, und daſs die sekundären KW-stoffe wasserlöslicher sind, als die normalen. Wie gegen die Erdölfraktionen verhielt sich Kresolseife (Lysol) auch gegen reine KW-stoffe derart, daſs mit steigendem KW-stoffgehalt die Wasserlöslichkeit bis zu einem gewissen Maximum zunahm. — 2. *Die Löslichkeit der Phenole, der Benzolkohlenwasserstoffe und des Terpentinöls in organischen Salzen (Seifen). Phenol* u. gesättigte Na-Acetatlsg. mischen sich bei 20° in beliebigen Mengen miteinander; bei Abkühlung tritt Trübung ein, oft schon bei minimalster Temperaturschwankung. Bei 16° trüben schon wenige Tropfen W. das Gemisch deutlich, dagegen kann man 100 ccm der Mischung bei 40° 20 ccm, bei 59,5° 80 ccm u. bei 61,5° beliebige Mengen W. zusetzen. Noch leichter l. ist Phenol in Na-Valerianat. — *Kresol* ist kaum l. in konz. (50%ig.) Na-Acetatlsg. — Auch in den Salzen der Fettsäuren mit höherem C-Gehalt sind Phenole ll.., so insbesondere in Na-Oleat (100 ccm 15%ig. Na-Oleatlsg. lösen 88 ccm Kresol bei 27,5°). Mit sinkender Temperatur geht die Löslichkeit erheblich herab. Aus der groſsen Löslichkeit des Kresols in wss. Oleatseifenlsgg. erklärt sich die Möglichkeit der Darst. des Lysols, das 50% wasserlösliches Kresol enthält. — Zur Ergänzung der Verss. mit aliphatischen KW-stoffen wurden auch solche mit *Benzol*, *Toluol*, *Xylol* und *Terpentinöl* angestellt. Neben neutralen fettsauren Salzen kamen auch übersaure Salze zur Anwendung und Harzseifen. Im Ganzen wurden analoge Resultate erhalten. Es stellte sich ferner dabei heraus, daſs die Löslichkeit der KW-stoffe in wss. Harzseifen mit steigender Temperatur abnimmt; Zusatz von Säure (Kolophonium) erhöhte auch hier die Löslichkeit, insbesondere aber beim Terpentinöl, das sich in Harzseifen überhaupt leichter löst, als in Fettseifen. — *Einfluſs der Phenole.* Wie Säureüberschuſs, so erhöhen auch Zusätze von Phenol oder Kresol die Löslichkeit der KW-stoffe in fettsauren Salzen wie in Öl- u. Harzsäureseifen ganz erheblich. *Campher* befördert in gleicher Weise die Löslichkeit der KW-stoffe in Seifen. Kresole lösen sich auch — abgesehen von den Kresotinaten, Kresolaten etc., dem Solveole, Solutole etc. — in NH_4- und Anilinsalzen mit Salicylsäure, Benzoësäure, Phenylessigsäure auf, jedoch weit geringer als in Seifenlsgg. Sehr leicht löst sich Kresol in *Glycerin:* 1 g p-Kresol ist l. in 9 ccm Glycerin, und die Lsg. verträgt Zusatz des gleichen Vol. W.; 1 g o-Kresol ist l. in 4 ccm Glycerin. Eine Lsg. von 1 g o-Kresol und 1 g p-Kresol in 13 ccm Glycerin mischt sich mit W. in allen Verhältnissen klar. (Ar. **230**. 561—89. 27/11. [12/10.] 92. Karlsruhe. Chem. Lab. der Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Béhal u. Desvignes, *Über das Asbolin (Brenzkatechin u. Homobrenzkatechin).* Wird Ruſs von Hölzern mit W. extrahiert, das mit Salzsäure angesäuert ist, der Auszug verdampft, mit A. extrahiert u. der Rückstand hiervon mit Ä. aufgenommen, so erhält man eine Fl., welche Vff. auf ihre Natur hin unters. haben. BRACONNOT nannte das Extrakt Asbolin. Vff. haben eine alkoh. Lsg. desselben mit Bleicarbonat gekocht, um die Säuren zu binden, die Bleisalze mit H_2SO_4 zers.; sie fanden wenig Essigsäure u. Buttersäure vor. Wird das alkohol. Extrakt im Vakuum (nach Vertreibung des A.) destilliert, so geht bei 30 mm Druck eine Fraktion bei 154—155°, eine zweite bei 158—160° über. Beide Destillate lassen sich auch unter gewöhnlichem Druck erhalten. Man gewinnt bei ihrer Rektifikation bei 240° einen kryst. Körper, F. 104°, l. in W. und A., welch' letztere Lsg. mit Fe_2Cl_6 eine grünblaue Färbung annimmt; die Elementaranalyse der Fraktion stimmt auf die Formel $C_6H_6O_2$ und alle sonstigen Eigenschaften mit denjenigen des Brenzkatechins überein. Der das Brenzkatechin begleitende Körper ist das Homobrenzkatechin, welches mit dem aus Kreosol und HJ hergestellten sich als identisch erwies. Dasselbe ist nämlich ein fester Körper, F. 51°, K. bei 750 mm 251—252°.

Das Brenz- u. Homobrenzkatechin fällen in wss. Lsg. Eiereiweiſs, letzteres auch

Gelatinelsgg. Dieser Nd. ist l. in der Wärme und erscheint wieder beim Erkalten der Lsg. Das Brenzkatechin fällt Eiweifs nicht. Beide Katechine geben mit neutr. Chininsulfat gelbe krysallt. Ndd., die in A. l. sind, F. 157°, bezw. 167°. Es scheint also, dafs die Fähigkeit phenolartiger Körper, Eiweifs zu koagulieren und Alkaloide zu fällen, abhängig ist von der Orthostellung der Hydroxyle.

Das Asbolin, welches man häufig gegen Tuberkulose anwendet, besteht also der Hauptsache nach aus den beiden genannten Katechinen. Dasselbe ist also konform zusammengesetzt dem längst bekannten Mittel gegen Tuberkulose, nämlich dem Kreosot. (JPCh. [3.] **26**. 481—85. 1/12. 92.) PROSKAUER.

Rud. Neifse, *Über Kresalole.* Entsprechend den drei isomeren Kresolen giebt es auch Kresalole, welche einen schwachen, salolähnlichen Geruch besitzen, in W. unl. sind, mit Fe_2Cl_6 keine Rk. liefern, sich aber in A. u. Ä. l. o-Kresalol schm. bei 35° C., p-Kresalol bei 39° und m-Kresalol bei 74° C. Die letztere Verb. eignet sich gut als Streupulver, die o-Verb. erzeugt leichtes Brennen und Kratzen im Schlunde. Wahrscheinlich verhalten sich die Kresalole wie die eigentlichen Salole im Organismus, d. h. sie zerfallen durch den Pankreassaft in ihre Komponenten. Sie lassen sich auch als Ersatzmittel für Natriumsalicylat (wenigstens die o- u. p-Verb.) verwenden bei Rheumarthritis u. Pleuritis, ferner als Antiseptica für den Darm u. die Harnwege, namentlich bei Typhus abdom. Die Darreichung geschieht in Dosen von 1 g oder, wenn man eine stärkere antipyretische Wirkung erzielen will, von 2 g; 6—8 g pro die sollen gut vertragen werden. Nebenwirkungen sind nie ernster Natur u. treten immer nur vorübergehend auf; sie sind nicht stärker als beim Salol. (Diss.-Bern.; PP. **52**. 1216—18. 20/9. 92.) PROSKAUER.

R. Neifse, *Salicylsulfonsaures Natron u. o-Amidosalicylsäure.* Beide Präparate versuchte Vf. als Ersatzmittel des Natriumsalicylats; ein gemeinsamer Vorzug derselben vor dem letzteren ist der weniger unangenehme Geschmack. Das salicylsulfonsaure Natron ist in W. ll., in A. und Ä. wl. Es steht zwar dem Natriumsalicylat beim akuten Gelenkrheumatismus etwas nach, hat aber manche Vorzüge vor diesem. — Die o-Amidosalicylsäure bezeichnet Vf. als amorph; sie ist in W., in A. und Ä. unlöslich. Dieselbe bewährte sich bei subakutem Gelenkrheumatismus. (PP. **25**. 1220—21. Bern.) PROSKAUER.

K. F. v. Stein, *Materialien zur Kenntnis der Natterwurzel (Polygonum Bistorta) vom pharmazeutischen, chemischen und klinischen Standpunkte aus.* Ein Auszug der Natterwurzel soll mit Erfolg gegen die Kinderdiarrhöe angewandt werden. Vf. hat deshalb zunächst makr.- u. mkr. den Bau der Wurzel untersucht u. beschrieben. Die chemische Unters. ergab:

Glykose	0,45%	Eiweifs	10,17 %
Stärke	29,50%	Gallussäure	0,447%
Calciumoxalat	1,1 %	Gerbstoff	19,70 %
Pararabin	0,86%		

Das färbende Prinzip entsprach in seinen Eigenschaften der Protokatechusäure. Die therapeutische Wirkung beruht auf dem Gehalte der Droge an Gerbsäure. Letztere ist in der Natterwurzel an das färbende Prinzip gebunden, wirkt, in den Organismus des Menschen gebracht, sehr langsam, wodurch das Eingeben grofser Dosen ohne nachteilige Nebenwirkungen ist. Der Gerbsäureniederschlag mit Eiweifs und Leim zerfällt im W. schneller als derjenige mit Tannin, die Diffusionsfähigkeit der Natterngerbsäure ist viermal gröfser, als die des letzteren. Die Schleimhäute werden durch jene weniger gereizt. Vf. bediente sich eines frisch dargestellten

Infusodekokts (15 auf 180 W.), welches ca. 1% an Gerbstoffen enthält, stündlich ein Eßlöffel für Erwachsene, ein kleiner Löffel für Kinder. Erstress kann auch in Pulverform sechsmal täglich genommen werden. Rad. Bistortae läßt sich auch bei eiternden Wunden, schwachem Zahnfleisch, Dyspepsien aller Art, Uterusblutungen, Blutspeien, Fluor albus und dergl. starken Sekretionen des Körpers mit Erfolg verwenden, oder wo eine Stärkung der Gewebe nötig ist. (Diss. Moskau; PP. **25**. 1218 bis 1220. 20/11. 92.) PROSKAUER.

H. Beckurts u. C. Hartwich, *Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntnis der Kakaobohnen.* P. TROJANOWSKY hatte 1877 aus den abweichenden Rkk., welche er auf Zusatz verschiedener Reagenzien zu den wss. Auszügen der Kakaobohnen verschiedener Provenienz erhielt, einen analytischen Gang abgeleitet. Zehn Jahre später empfahl P. ZIPPERER ein Verf. zur Unterscheidung der Handelskakaosorten, das sich auf das Verhalten der im Embryo enthaltenen Pigmentzellen gründet. Die Frage, ob das Pigment der Kakaobohnen eines jeden Jahrganges in derselben Handelssorte gleich sei, beantwortete ZIPPERER bejahend, da die TROJANOWSKY'schen Rkk. stets gleich ausfielen. Bei der Nachprüfung der ZIPPERER'schen Angaben über die Beschaffenheit der Pigmentzellen im Jahre 1887 gelangte HARTWICH zu dem Resultat, daß kein Mikroskopiker auf Grund der Unters. der Pigmentzellen eine Handelssorte erkennen könne. Die vorliegende Unters. der Vff., bei der die Verss. von TROJANOWSKY und ZIPPERER wieder aufgenommen wurden, ergab weder aus der Beschaffenheit der Pigmentzellen, noch aus chem. Rkk. eine Übereinstimmung mit den Resultaten ZIPPERER's und TROJANOWSKY's, noch mit den Ergebnissen HARTWICH's aus dem Jahre 1887. Von acht Sorten von 1887, denen jetzt eine gleiche Anzahl derselben Provenienzen gegenüber gestellt wurden, stimmten nur drei Sorten (Porto Cabello, Machala und Bahia) überein, drei Sorten (Caracas, St. Thomas und Trinidad) stimmten nicht, und bei zwei Sorten (Ceylon und Arriba) war nur eine partielle Übereinstimmung zu konstatieren. — Das Pigment entsteht aus einem Gerbstoff u. steht dem Anthocyan sehr nahe; die Umwandlung des Gerbstoffes ist vermutlich von zahlreichen Faktoren, z. B. dem Reifezustand, abhängig u. unterbleibt nicht selten ganz. Fernerhin wurde die Beobachtung HARTWICH's bestätigt, daß der violette Farbstoff durch das Rotten nicht notwendig in einen braunen verwandelt werden müsse. Gerottete Bohnen von ungerotteten schon äußerlich zu unterscheiden, erwies sich als unmöglich, da den ungerotteten vielfach künstlich ein Überzug von rötlicher Erde verliehen wird. Ziemlich sicher ist nur die Geschmacksprobe: Die ungerotteten Bohnen schmecken bitter und herb nach Gerbstoff, der auch durch $FeCl_3$ leicht nachzuweisen ist. Durch das Rotten wird wahrscheinlich der Übergang des Gerbstoffes in Phlobaphen begünstigt, und die Bohne erhält dadurch einen ausgesprochen braun gefärbten Querschnitt. Beim Rösten geht der violette Farbstoff der Pigmentzellen in Braun von verschiedenen Nuancen über, jedoch nicht in allen Teilen der Bohne, so daß man beim Pulvern der Bohnen nach innen in den Samen noch violette Pigmentzellen vorfindet. Schließlich verweisen Vff. noch nachdrücklich darauf hin, daß die verschiedene Größe der Stärkekörner bei manchen Sorten wohl zu beachten sei. — Der spezielle Teil der Arbeit enthält die Beobachtungen bei der makroskopischen und mikroskopischen Unters. von 23 verschiedenen Handelssorten (Bahia I, Bahia II, Para, Gutzko, Maracas, Canca, Carracas, Garupano, Puerto Cabello, Caraguez, Machala-Guayaquil, Arriba-Guayaquil I, Arriba-Guayaquil II, Guayaquil, Domingo, Dominica, Granada, St. Lucia, Trinidad, Ceylon, Java, Kamerun, St. Thomé). In einer tabellarischen Übersicht sind endlich die Rkk. der Auszüge der genannten Handelssorten angeführt, die selbst nach Ansicht der Vff. ohne diagnostischen Wert sind. (Ar. **230**. 589—608. 27/11. [15/7.] 92. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab. d. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

H, *Die therapeutisch verwerteten Toxine und das Cancroin.* Aufser dem Tuberkulin giebt es jetzt eine ganze Reihe diesem verwandter Heilmittel, wie z. B. das Tuberkulocidin von KLEBS u. das nach derselben Methode wie dieses hergestellte Anticholerin. Beide erhielt KLEBS aus den Bouillonkulturen der entsprechenden Bakterien durch Fällen mit einem (nicht genannten) Metallsalze. Nach Vf. ist das Mallein (zur Diagnose des Rotzes), das am weitesten für die Praxis vorgeschrittene Toxin. Diesem schliefst sich das *Cancroin* von ADAMKIEWICZ an.

ADAMKIEWICZ sucht, da bisher spezifische Krankheitserreger beim Krebs nicht aufgefunden worden sind, aus der Giftigkeit der Stoffwechselprodd. die parasitäre Natur der Krebsgeschwüre abzuleiten. Ein wss. Auszug von Krebsgeschwüren Tieren ins Gehirn gespritzt, erzeugt eine spezifische Wirkung, welche durch das Cancroin hervorgerufen wird. ADAMKIEWICZ hält die den Krebs bedingenden Parasiten für eine den Coccidien zugehörende Klasse von Mikroorganismen; er nennt sie Sarkolyten (Coccidium sarkolytus). Das Cancroin zeigt grofse Ähnlichkeit mit dem Leichengifte, spez. mit dem Neurin; vielleicht ist jenes mit diesem identisch. In diesem Sinne bezeichnet ADAMKIEWICZ auch eine 25%ige wss. Lsg. von mit Citronensäure neutralisiertem Neurin, die mit Phenol gesättigt und sodann mit dem doppelten Vol. W. verdünnt ist, als Cancroin. Welches von beiden das von MERCK in den Handel gebrachte Cancroin ist, ist nicht bekannt. Das Mittel soll nach ADAMKIEWICZ eine symptomatische (schmerzlindernde und desodorisierende) und dann eine spezifische, die Krebselemente tötende Wirkung besitzen. (PZtg. **37**. 755. 7/12. 1892.) PROSKAUER.

P. Siedler, *Über den Keimgehalt der Mineralwässer.* Vf. hat angesichts der Unklarheit, welche über die Beziehungen des Keimgehaltes der Mineralwässer zu der Verbreitung von Infektionskrankheiten herrscht, neue Unterss. angestellt. Er führt zunächst aus, dafs bei Beurteilung von W. überhaupt die bakteriologische Prüfung nicht einseitig überschätzt werden dürfe und stets mit der chemischen Unters. Hand in Hand gehen müsse. Vf. fand in einem bakteriologisch einwurfsfreiem W. auf 100 000 Teile 15,62 Cl, 24,1 H_2SO_4, erheblich HNO_3, NO_2 und NH_3 und organische Substanz entsprechend 2,70 Permanganat, Verunreinigungen, die wie die lokale Inspektion ergab, einer nahen Senkgrube ihre Anwesenheit verdankten. LINK und REICHARDT warnten bereits ebenfalls vor Überschätzung des bakteriologischen Befundes, GEISSLER konnte in einem W., durch welches notorisch Typhus verbreitet war, keine Keime auffinden (**86**. 487). KOCH wollte ein W. mit mehr als 1000 Keimen im Kubikzentimeter als eventuell unbrauchbar erklärt wissen, seine Voraussetzung, dafs der quantitative Keimbefund einen Mafsstab für die in Zers. begriffene organische Substanz abgebe, ist nach Vf. längst widerlegt. Es müssen dumpfer Geruch, schlechter Geschmack, stehenbleibender Schaum beim Schütteln, nicht durch Absitzen zu entfernende Trübung hinzukommen, um ein W. mit Recht zu beanstanden. Wertvoller ist schon die Prüfung des Keimgehaltes in qualitativer Hinsicht. Pathogene Keime gehen in keimreichen Wässern am raschesten zu Grunde, weil sie in diesem von proteolytischen Fermentbakterien rascher überwuchert werden. Nicht beweisend ist andererseits das Nichtauffinden von Keimen. Dafs der Nachweis des Cholerakeimes mifslingt, ist erklärlich, da nach DAHMEN (ApZ. 1892. Nr. 97) Gelatine mit 1% krystall. Soda der beste Nährboden dafür ist, während bei dem gewöhnlichen schematischen Plattenverfahren nur solche mit 0,15% zur Anwendung kommt.

Die *natürlichen Mineralwässer*, wenn sie aus genügender Tiefe kommen, sind meist keimfrei, einige, z. B. Quellen von Vichy, enthielten 454 und 2420 Keime. Dagegen sind die in Flaschen verschickten natürlichen Mineralwässer durchweg keimhaltig. Vf. fand folgenden Keimgehalt:

Hunyadi Ianos	6615	u. 4460	Harzer	7600	u. 12450
Langenschwalb. Weinbr. .	44	u. 147	Eger Franz	504	u. 302
Biliner	3456	u. 675	Schles. Obersalzbrunnen .	406	u. 96
Niederselters	855	u. 136	Fachinger	16700	u. 2250
Kissinger Rakoczy . . .	12600	u. 2250	Wildunger	945	u. 870
Emser Krähnchen . . .	5890	u. 7250	Spaa	1150	u. 1187
Karlsbader Mühlbrunnen	27216	u. 3890	Friedrichshaller	5795	u. 5600
Vichy Grand Grille . .	13400	u. 14300			

Die Masse Flaschen dieser Brunnen, die ohne Schaden getrunken werden, sind die beste Beruhigung gegen die Bakterienangst. Zu bemerken zu der Tabelle ist, dafs der Keimgehalt ein und desselben W. sehr verschieden ist in verschiedenen Stadien der Aufbewahrung. Vichybrunnen hatte z. B. nach der Füllung 385, 24 Stdn. später 44000, nach einem Jahre 16000 und nach 10 Jahren 220 Keime. Dieses Beispiel für viele zeigt, dafs nach längerer Zeit gewissermafsen eine *Autodesinfektion* eintritt. Da die meisten Brunnen eisenhaltig sind, werden vielleicht auch durch das sich absetzende Eisenoxyd Keime, sei es mechanisch, sei es durch Abtötung, entfernt.

Ähnliche Keimgehalte fand Vf. in *künstlichen Mineralwässern*, u. zwar stammen seiner Ansicht nach dieselben nicht aus dem zum Flaschenspülen verwandten W., sondern aus den zur Herstellung gebrauchten Salzlsgg. Mit sterilisierten Lsgg., sterilisierten Flaschen u. destilliertem W. läfst sich ein ziemlich keimfreies Präparat herstellen. (Vortrag gehalten in der Pharm. Ges. in Berlin; ApZ. **7**. 623 u. 629—30.)

MUHLERT.

Technische Chemie.

Magnesium wird in der chemischen Industrie seit einiger Zeit als *Entwässerungsmittel* verwendet. Diese Anwendung gründet sich auf die Zersetzung des W. durch Magnesium in der Wärme, bei welcher Wasserstoff entwickelt und das gebildete Magnesiumoxyd unl. abgeschieden wird. Es eignet sich dieses Verf. besonders zum Entwässern der Öle. Zu diesem Zwecke giebt man Magnesium in Form von kleinen Stäbchen oder Würfeln in die Fl. und erwärmt dieselbe auf 35° C. Die Rk. ist an dem Auftreten kleiner Gasbläschen zu erkennen. Entwickelt sich kein Gas mehr, so ist die Entwässerung beendet, und das rückständige Metall kann neuerdings verwendet werden. Das entstandene Magnesiumoxyd setzt sich ab oder wird abfiltriert. Auf diese Weise wird z. B. in mehreren Fabriken „Anilinöl", das stets ca. 2% W. enthält, entwässert. (BIGw. **24**. 543.)

ARENDT.

G. Lunge und **Ernst Schmid**, *Die Einwirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten* (Forts. zu **92**. II. 1051). Konz. reine H_2SO_4 greift von 220° an reines Blei mit zunehmender Temperatur stärker an, und bei 260° wird das Blei momentan unter heftigem Aufschäumen aufgelöst, wobei die Temperatur auch bei Unterbrechung der Wärmezufuhr auf 275° steigt. Blei, welches 0,2% Kupfer enthält, wird erst bei 200° wenig unter schwacher Gasentwicklung angegriffen und wird auch beim K. der Säure, 310°, nur langsam gelöst; eine stürmische Rk. tritt nie auf. Ein Blei mit 1% Antimon unterliegt bei 275—280° der stürmischen Auflösung. Ein Gehalt von auch nur 0,01% Wismut bewirkt eine sehr erhebliche Verstärkung des Angriffs der Säure, und bei 0,7% Bi wird das Blei schon bei 160° stürmisch gelöst. Praktisch können die Temperaturen, bei welchen reines Blei stürmisch angegriffen wird, höchstens in solchen Konzentrationspfannen erreicht werden, in welcher die Feuerung nach dem Gegenstromprinzip die Pfanne mit der konzentriertesten Säure zuerst trifft. In solchen Fällen wäre es rat-

sam, das Blei mit 0,1—0,2 % Cu zu legieren, wiewohl der langsame Angriff dadurch nicht verringert wird. Die Anwendung des Gegenstromprinzips für Konzentrationspfannen ist aber nicht empfehlenswert, weil die Ersparnis an Brennmaterial durch die stärkere Abnutzung der Pfannen kompensiert wird. Ein Kupferzusatz zum Blei empfiehlt sich dann, wenn das Blei durch einen Wismutgehalt die Eigenschaft besitzt, schon erheblich unterhalb 260° durch konz. H_2SO_4 stürmisch gelöst zu werden. Die Verwendung von antimonhaltigem Blei ist auch für Konzentrationspfannen nicht zu empfehlen, sondern nur für Transportgefäße. — Der Gehalt des Bleies an *Sauerstoff* ist nie sehr bedeutend und beeinflußt die Angreifbarkeit durch H_2SO_4 nicht. Bei 50° steigt die Angreifbarkeit des Bleies mit der Konzentration der H_2SO_4, und Säure mit 98,85 % H_2SO_4 greift schon 13,5 mal so stark an, wie englische H_2SO_4 mit 96,57%. Das reine Monohydrat würde 20 mal so stark angreifen. Ein Oleum mit 20 % SO_3 greift 32 mal so stark an, als 96%ige Säure; bei Vermehrung der SO_3 über diese Grenze sinkt die Angreifbarkeit wieder etwas, wahrscheinlich, weil sich dann das Bleisulfat pulverförmig von der Bleioberfläche ablöst, während bei geringeren Gehalten an SO_3 eine länger haftende Deckschicht vor der Einw. der Säure schützt.

HNO_3 von D. 1,37—1,42 greift das Blei in der Kälte nur wenig an, stärkere Säuren etwas mehr, jedoch nicht stärker als 96%ige H_2SO_4. Gemenge von stärkster HNO_3, wie sie für die Darstellung von Nitrocellulose und Nitroglycerin bereitet werden, greifen in der Kälte Blei nur in minimaler Weise an und können deshalb unbedenklich in Blei wie in Eisen behandelt werden. *Nitrose* H_2SO_4 greift im konzentrierten Zustande alle Bleisorten und bei allen Temperaturen stärker an als reine H_2SO_4. Bei verdünnterer Säure, 1,72—1,76, ist der Angriff etwas schwächer, als bei reiner Säure, weil sich eine dichte Schicht von Bleisulfat bildet. Bei noch verdünnteren Säuren bildet sich aus der Nitrosylschwefelsäure wieder freie salpetrige Säure und HNO_3, und hierbei ist der Angriff wieder stärker. Säure von 51,3 greift stärker an, als Nitrose von D. 1,71. Bei Konzentrationen zwischen D. 1,60 und 1,50 wird Blei bei Temperaturen von 95—70° am wenigsten gelöst. Diese Konzentrationen müssen deshalb in den Bleikammern inne gehalten werden, weil größere oder geringere Konzentrationen das Blei derselben stärker angreifen. Bei D. 1,5—1,6 ist die Nitrosylschwefels. gerade noch beständig; bei größerer Verdünnung entsteht freie HNO_3 und HNO_2, und hierdurch wird die stärkere Wirkung auf Blei bei diesen Verdünnungen erklärt (ZAng. 1892. 663—71. 15/11. 92. Zürich.) BODLÄNDER.

Karl F. Stahl, *Schwefel und Schwefelkies als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation.* Bis etwa zum Jahre 1880 wurde in Amerika Schwefelsäure ausschließlich aus sicilianischem Schwefel fabriziert, da der frühere hohe Preis der Säure dort keinen Anlaß zur Aufsuchung eines billigeren Rohmaterials gab. Die Frage, ob heutzutage in Amerika die Fabrikation aus Schwefel oder aus Kiesen vorteilhafter ist, glaubt Vf. noch unentschieden lassen zu müssen. Die Kiesöfenfrage glaubt Vf. noch nicht glücklich gelöst, obgleich der runde mechanische Ofen für Feinkies von A. C. JOHNSON in Baltimore bei aufmerksamer Wartung zufriedenstellend arbeiten soll. Für den Wert der Schwefelsäure kommt dann auch die mehr oder minder große Verunreinigung mit Arsen in Betracht. Die Kiese von Massachussetts und Virginia enthalten davon nur sehr wenig, so daß die daraus hergestellte Säure ca. 0,002% enthält. Nach einer Berechnung des Vfs. kommt eine Tonne Kammersäure aus Schwefel auf $ 6,22, aus Kiesen auf $ 6,25 in Amerika zu stehen. (Vortrag gehalten auf dem 8. Technikertag in Buffalo, 1. Sept. 1892. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

J. Kolb, *Der Deaconprozeß.* Vf. macht einige Angaben über Ausbeuten im Deaconprozeß. Während man im Weldonprozeß $^1/_3$ der Salzsäure als freies Chlor gewinnt, bekommt man im Deaconprozeß etwa $^2/_3$, und das letzte Drittel in Form von Salzsäure, welche von neuem in den Zersetzungsapparat zurückwandern kann.

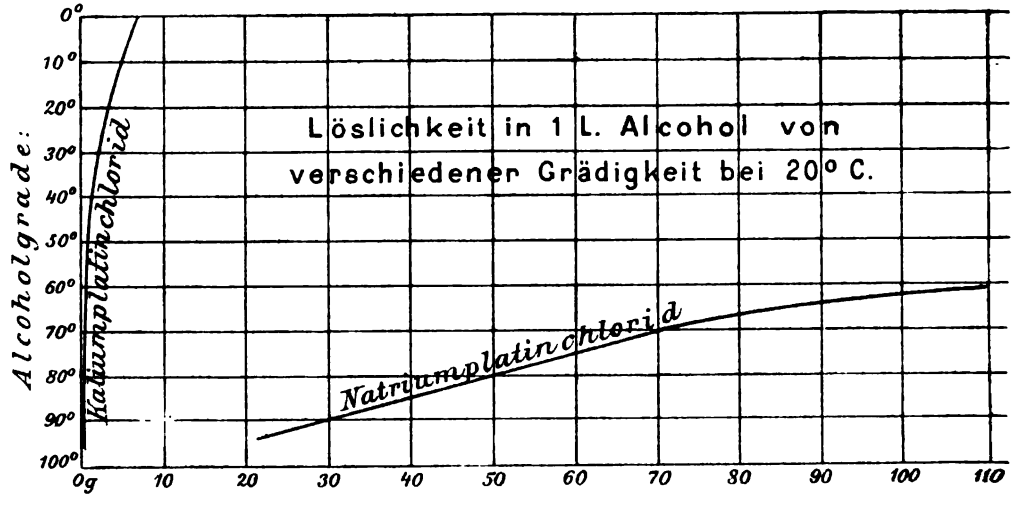
Das Vermögen, das Gemisch von Salzsäure und Luft bei Rotglut in Chlor und W. zu verwandeln, kommt nicht dem von DEACON angewandten $CuCl_2$ spezifisch zu — es genügt die Anwesenheit irgend welcher poröser Körper —, aber die Rk. geht bei Ggw. von $CuCl_2$ schon bei möglichst niedriger Temperatur (450°) vor sich. Die bei der Zers. des NaCl durch Schwefelsäure entweichende („Pfannen"-) Säure kommt ungefähr mit 3 Teilen Luft gemischt im „Deacon" an und tritt mit 8% Cl, 9% HCl und 8% H_2O aus. Die bei der Calcination des Sulfats entweichenden, HCl-ärmeren Gase geben nach Passieren des Deacon etwa 52% des HCl als Cl. Diese Calcinationsgase ruinieren den Deacon rasch, indem ihr Gehalt an SO_2 und H_2SO_4 durch Bildung von Sulfaten Veranlassung zu Verstopfung der Poren des mit $CuCl_2$ imprägnierten Materials giebt. Man begegnet diesem Übelstand durch Vorschaltung von Kammern mit erhitzten Kochsalzziegeln, welche, wie im Hargreavesprozefs, Bildung von Sulfat unter Freiwerden von HCl veranlassen.

Die Einrichtung kommt nach Vf. bei dem Deaconprozefs nicht teurer, wie beim Weldon, dabei erfordert der Apparat weniger Unterhaltungskosten und Feuerung. (Bull. Soc. ind. Nord. de la France 1891. 461—79; BPar. [3.] 7. 689—96.) MUHLERT.

Th. Breyer und **H. Schweitzer**, *Falsche, aber offizielle handelsanalytische Methoden in den Vereinigten Staaten.* In den Vereinigten Staaten sind eine Reihe von handelsanalytischen Verff. offiziell eingeführt, die auf irrigen Voraussetzungen beruhen. Neben diesen Methoden sind jedoch noch bewährte wissenschaftliche Verff. erlaubt. Für die *K_2O-Bestimmung* in Kalisalzen (Superphosphat, Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium, Kaïnit etc.) werden von der Association of Official Agricultural Chemists als mafsgebend betrachtet: 1. Die LINDO-GLADDING-Methode und 2. die sogen. alternate method, die sich im wesentlichen an die FRESENIUS'sche Methode anschliefst. Beide Verff. neben einander ausgeführt, ergeben sehr verschiedene Resultate. Bevorzugt wird allgemein die LINDO-GLADDING-Methode. Bei dieser fällt man aus der wss. Kalisalzlsg. zunächst durch NH_3- u. NH_4-Oxalat alles $Ca_3P_2O_8$, $CaSO_4$, Fe_2O_3 und Al_2O_3 aus, dampft das Filtrat mit H_2SO_4 ein und brennt die Sulfate weifs. Die Sulfate l. man in h. W., setzt ein paar Tropfen HCl zu, sowie 5 ccm 2%ig. NaCl-Lsg. (auf 1 g Substanz) und überschüssiges $PtCl_4$; man verdampft bis zu einer dicken Paste und nimmt mit 80% A. auf. Nach dem Eindampfen wird der Nd. wie gewöhnlich mit A. durch Dekantieren u. auf dem Filter ausgewaschen; mit dem Waschen fährt man noch fort, nachdem das Filtrat farblos geworden ist. Hierauf giebt man 10 ccm einer 20%ig. mit K_2PtCl_6 geschüttelten u. darauf filtrierten NH_4Cl-Lsg. auf das Filter und wäscht noch 5- oder 6-mal mit je 10 ccm dieser Lsg. nach. Auf diese Weise soll die Umwandlung der Sulfate in Chloride vor der Fällung mit $PtCl_4$ völlig entbehrlich werden. R. FINKENER wendet die direkte Fällung in Sulfaten nur dann an, wenn ausschliefslich K und Na anwesend sind. Die bei Einführung der Methode angebenen offiziellen Beleganalysen verschiedener Chemiker weisen unter sich erhebliche Differenzen auf: −0,36 bis +0,44%; −0,11 bis +0,11%; −0,17 bis +0,15%; −0,13 bis +0,13% Abweichung vom Durchschnitt jeder Analysenreihe. Bei einem Sylvinit erhielten Vff. nach FRESENIUS 15,45%, nach LINDO-GLADDING 14,85% K_2O. Die nähere Prüfung des nach FRESENIUS erhaltenen K_2PtCl_6 ergab dessen völlige Reinheit, während sich in dem nach LINDO-GLADDING gewonnenen K_2PtCl_6 qualitativ und quantitativ SO_3, CaO, MgO und NH_3 nachweisen liefs. Obwohl die letztere Methode unreines K_2PtCl_6 ergiebt, liefert sie doch erheblich zu niedrige Resultate, weil KCl durch die Waschfl., A. und NH_4Cl-Lsg. verloren geht. — Der Gebrauch von NaCl ist zu verwerfen, weil dadurch grofse Mengen Waschalkohol nötig werden, in einem Falle 420 ccm. Auch die Schnelligkeit der Ausführung, die als Vorzug gegenüber dem Verf. von FRESENIUS angeführt wird, erscheint hiernach als illusorisch. Durch das Waschen von K_2PtCl_6 mit halb gesättigter NH_4Cl-

Lsg. wird eine partielle Zersetzung verursacht, indem KCl ausgewaschen wird und $(NH_4)_2PtCl_6$ auf dem Filter zurückbleibt. K_2PtCl_6 wird, namentlich bei Ggw. von $MgSO_4$ und CaO in der Substanz nicht rein erhalten. Vff. kommen auf Grund ihrer kritischen Verss. zu dem Schluſs, daſs die offizielle LINDO-GLADDING'sche Methode zu verwerfen sei. (ChZ. **16**. 1720—23. New-York. Lab. v. Vff.) HEFELMANN.

Maurice Peligot, *Vergleichung der Löslichkeit des Kalium- und Natriumplatinchlorids in verschiedengrädigem Alkohol.* Da in der Litteratur sehr verschiedene Angaben über die Stärke des bei der Trennung von Kalium und Natrium vermittels Platinchlorid zu verwendenden Alkohols sich finden, hat Vf. neue Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen, deren Resultate in beistehender Tabelle zusammengestellt sind.



In einer mit Natriumplatinchlorid gesättigten Lsg. ist das Kaliumplatinchlorid noch etwas weniger l. Kochender Methylalkohol löst 0,072 pro l. (Msc. [4.] **6**. II. 873.) MUHLERT.

H. Schreib, *Die Herstellung von gefälltem schwefelsauren Kalk aus den Ablaugen der Ammoniaksodafabrikation.* Die Verarbeitung der Ablaugen auf präzip. $CaSO_4$ (Annaline, Pearl hardening) läſst sich in einfachster Weise wie folgt ausführen. In einem Holzbottich, der die $CaCl_2$-haltige Ablauge enthält, fällt man unter Umrühren $CaSO_4$ mittels H_2SO_4 oder $NaHSO_4$-Lsg., die aus einem verbleiten Holzbottich zufliefst. Man läſst den Nd. 2—3 Stdn. absitzen u. zieht die darüber stehende klare Lsg. mittels eines durch eine Holzstange beliebig verstellbaren Spiralschlauches aus Gummi ab. Auf den $CaSO_4$-Nd. im Fällbottich läſst man von neuem $CaCl_2$-Lauge fliefsen, fällt wieder mit H_2SO_4 etc. Nach 3—4maliger Wiederholung der Fällung wäscht man den Nd. durch mehrmaliges Aufrühren mit W. aus, zieht dann den Stöpsel am Boden des Fällbottichs, läſst den feuchten Nd. auf einer Rinne in einen einfachen Filterbottich gleiten und dort abtropfen. Die erhaltene Annaline enthält noch 25% W. Je nach der Art der Fällung und der Konzentration der Ablauge erhält man feiner oder gröber krystallisierte Annaline. Das Verf. ist nur rentabel, wenn die Annaline, sowie auch die entstehende dünne Säure gut verwendet werden können. (ChZ. **16**. 1836. Salzuflen.) HEFELMANN.

P. Kestner, *Verfahren der gleichzeitigen Fabrikation von Ätzbaryt und Alkalichromaten.* Der kohlens. Baryt verliert erst bei ca. 1200° seine Kohlens., bei dieser Hitze beginnt er aber auch gleichzeitig zu schmelzen, was wieder ein Verlangsamen der CO_2-Entw. zur Folge hat. Das Brennen des kohlens. Baryts soll nun bei Zusatz von Chromeisenstein schon in 1½ Stunden von statten gehen. Die Masse wird schwarzgrün und bleibt porös, durch h. W. wird ihr leicht der Baryt in reiner Form entzogen. Dabei findet schon Trennung des Eisenoxyds vom Chromoxyd statt, welche bei dem gew. Verf. (Zusatz von Kreide und Soda) nur schwer von statten geht und bei einer Temperatur, wo sich das chroms. Alkali schon leicht wieder zersetzt. Bei dem neuen Barytverfahren bildet sich in dieser ersten Phase nun noch kein Chromat, es kann aber der durch Auskochen mit W. von Ätzbaryt befreite Rückstand nach gew. Verf. durch Schmelzen mit Soda in Chromat leicht übergeführt werden. (Bull. Soc. ind. Nord de la France 1892. 29; BPar. [3.] **7**. 708—10.) MUHLERT.

H. Kjellberg, *Über das Verhalten der Phosphorsäure im Hochofenprozeſs und der Phosphoreinfluſs auf die Zusammensetzung des Roheisens.* Vf. kommt bei seinen Unterss. zu folgenden Resultaten 1. Übersteigt der Phosphorgehalt der Erze etwa 1,25% nicht, so wirkt weder die verhältnismäſsig geringe Veränderung der Ofentemperatur, die er beobachtete, noch der höhere oder geringere Silikatgrad der Schlacke merklich auf die Reduktion der Phosphorsäure, und der allergröſste Teil der Phosphormenge des Erzes geht in das Roheisen und nur sehr wenig in die Schlacke, so daſs man von dem totalen Phosphorgehalt 90—95% im Roheisen und 5—10% in der Schlacke wiederfindet. — 2. Übersteigt der Phosphorgehalt etwa 1,25%, so scheint eine deutlichere Verteilung des Phosphors auf das Eisen und die Schlacke zu beginnen, und das Verschlacken des Phosphors wächst dabei mit dem Phosphorgehalt des Erzes. Sowohl die Ofentemperatur wie der Silikatgrad der Schlacke beginnt wesentlich auf die Reduktion der Phosphorsäure einzuwirken, und das um so heftiger, je höher der Phosphorgehalt des Erzes ist. Bei einem Phosphorgehalt des Erzes bis zu 3,6% geht jedoch unter allen Umständen die gröſsere Phosphormenge in das Eisen und die kleinere in die Schlacke. Durch hohen Ersatz und basische Beschickung können demnach bei einem Erzgehalt von 2½ bis 3½% Phosphor bis 40 und 50% alles Phosphors der Beschickung verschlackt werden. Mittels hoher Ofentemperatur und saurer Schlacke können andererseits bis 35% Phosphor desselben Erzes in das Roheisen getrieben werden. — 3. Eine Verflüchtigung des Phosphors aus dem Hochofen scheint bei Erzgehalten bis zu 3,6% Phosphor nicht stattzufinden. — 4. Der Kohlenstoffgehalt des Roheisens vermindert sich mit steigendem Phosphorgehalt. Doch scheint diese Wirkung sich nicht früher geltend zu machen, bis der Phosphorgehalt des Eisens ungefähr 3% erreicht hat. Die aus den beiden phosphorreichsten Erzen (mit 2,6 und 3,6% P) dargestellten Roheisensorten enthielten im allgemeinen ganz wenig Graphit und waren vollkommen weiſs mit gröſseren, spiegelnden Flächen. — 5. Mit steigendem Phosphorgehalt nimmt der Kieselgehalt des Roheisens ebenfalls ab und wird dadurch schlieſslich fast vollständig ausgetrieben, so daſs ein mit Holzkohlen erblasenes Roheisen mit über 4% Phosphor gewöhnlich nicht mehr Silicium enthält wie Stahl und nur mittels starken Quarzzuschlages u. saurer Schlacke einen Kieselgehalt von einigen wenigen Zehntelprozenten erlangen kann. Die phosphorreichsten Eisensorten waren äuſserst spröde. (J. Kont. Ann. 1892. 191; St. **12**. 1011.) ARENDT.

Sergius Kern, *Über Chromguſsstahl.* Die für die russische Marine bestimmten Geschosse werden aus Chromguſsstahl angefertigt. Derselbe darf nicht weniger als 0,18 Si und 0,20% Mn und nicht mehr als 0,03% P + S enthalten. Beim Bearbeiten der Guſsstücke soll die Temperatur 1000° C. nicht übersteigen. Beim Abkühlen der Guſsstücke muſs Wind, Schnee, Regen, überhaupt Feuchtigkeit fern gehalten werden,

weil sich sonst Sprünge bilden. Die Geschosse, die gegen eine 16-zöllige **Panzerplatte** gefeuert wurden, durchdrangen dieselbe und schlugen erst 5250—7000 **Fufs hinter** derselben auf; sie zeigten keine Sprünge und nur wenig veränderte **Dimensionen**. (ChN. **66**. 260. 25/11. 92.) **Bodländer.**

Die Lotmetalle. Bei der Herstellung von Lötnähten für Kupfer **und Messing** oder ähnliche Metalle mit Weichlot wenden viele ausschliefslich den **Lötkolben** an, während in vielen Fällen eine weit bessere Verb. herzustellen ist, wenn **man die über**einander zu lötenden Stellen sorgfältig abfeilt, so dafs sie genau **auf einander passen**, mit Lötflüssigkeit bestreicht und ein Stück dünner Zinnfolie dazwischen **bringt. Man** bindet dann die Teile mit Draht zusammen und hält über die **Lampe, bis die Zinn**folie geschmolzen ist. Hierbei empfiehlt sich Lot 19 und 21. **Aus den in der Tabelle**

Nr.	Name des Lotes.	Zusammensetzung.	Flufsmittel.	Schmelzpunkt.
1	Bleilot, grobes.	1 Tl. Zinn, 3 Tle. Blei.	K[1])	426° C.
2	Bleilot, gewöhnliches.	1 Tl. Zinn, 2 Tle. Blei.	K	226° C.
3	Bleilot, besonders gutes.	1 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei.	K	198° C.
4	Zinnlot.	1,5 Tl. Zinn, 1 Tl. Blei.	K oder Z	168° C.
5	Zinnlot, besonders gutes.	2 Tle. Zinn, 1 Tl. Blei.	K oder Z	171° C.
6	Hartlot für Kupfer, Messing, Eisen.	2 Tle. Kupfer, 1 Tl. Zink.	B	über 426° C.
7	Hartlot für Kupfer.	5 Tle. schmiedbares Messing, 1 Tl. Zink.	B	
8	Hartlot f. Kupfer, leichtfliss.	1 Tl. Kupfer, 1 Tl. Zink.	B	
9	Hartlot für Kupfer.	Gehämmertes Messingblech.	B	
10	Silberlot f. Goldarbeiter.	19 Tle. Silber, 1 Tl. Kupfer, 1 Tl. Messing.	B	
11	Silberlot für Blechtafeln.	2 Tle. Silber, 1 Tl. Messing,	B	
12	Silberl. f. Silb., Kupf., Eisen.	1 Tl. Silber, 1 Tl. Messing,	B	
13	Silberlot für Stahlverbb.	19 Tle. Silber, 1 Tl. Kupfer, 1 Tl. Messing.	B	
14	Silberlot, besonders leicht schmelzbar.	5 Tle. Silber, 5 Tle. Messing, 5 Tl. Zink.	B	
15	Goldlot.	12 Tle. Gold, 2 Tle. Silber, 4 Tle. Kupfer.	B	
16	Wismutlot.	4 Tle. Blei, 4 Zinn, 1 Wismut	K oder Z	160° C.
17	„	3 „ „ 3 „ 1 „	K oder Z	155° C.
18	„	2 „ „ 2 „ 1 „	K oder Z	144° C.
19	„	2 „ „ 1 „ 2 „	K oder Z	111° C.
20	„	3 „ „ 5 „ 3 „	K oder Z	94° C.
21	Zinnlot.	4 „ „ 3 „ 1 „	K oder Z	—

angegebenen FF. vermag der Arbeiter Vorteile zu ziehen, wenn er mehrere **Lotnähte** bei demselben Arbeitsstück herzustellen hat. Ist z. B. eine Naht mit Zinnlot 5 gelötet, so würde man eine zweite Naht ohne Bedenken mit Lot 16 in der **Nähe** herstellen können, da die FF. beider weit genug auseinander liegen. (**Metallarbeiter**; BJGw. **24**. 554. Ref. G. **Buchner.**) **Arendt.**

F. Janda, *Die Analysen und Depressionen der Feuerungs- und Röstgase in Idria.* Der Vf. beschreibt eingehend die Methoden zur Bestimmung der Zus. der Rauchgase und zur Berechnung der Analysen, resp. zur Beurteilung, ob der Zutritt der Luft genügend oder zu grofs ist Auch der luftdichte Abschlufs der Kondensationskammern und Gaskanäle wird durch Probenahmen der Gase aus verschiedenen

[1]) K = Kolophonium, B = Borax, Z = Zinkchloridlösung.

Stellen der 266 m langen Rauchgaskanäle von Zeit zu Zeit kontrolliert. Zum Ansaugen der Gase und für die Analyse werden die Apparate von SCHWACKHÖFER benutzt; die Rauchgasverdünnung, welche durch einen Ventilator bewirkt wird, wird durch das Differentialmanometer von A. KÖNIG (**89**. II. 631) gemessen. (Ö. **40**. 553 — 57. 12/11. 92.) BODLÄNDER.

W. Stahl, *Zur Fällung des Silbers aus kupferhaltigen Laugen.* An Stelle des CLAUDET'schen Verf. der Abscheidung des Silbers durch Jodide schlägt der Vf. vor, durch Zufügung von so viel Bandeisen, dafs nur $^1/_4$ des Kupfers ausfällt, ein silberreicheres Cementkupfer darzustellen und dieses dann durch Elektrolyse weiter zu verarbeiten, den Rest des Kupfers aber als silberarmes Cementkupfer abzuscheiden und wie gewöhnlich zu raffinieren. Das silberärmeres Cementkupfer enthielt in Versuchen, die im Grofsen angestellt worden, 0,029—0,032 % Ag und 0,2—1,0 % Pb. Zwar gelingt es durch Jodidfällung silberärmeres Cementkupfer (0,010—0,030 % Ag) herzustellen, doch wird dieser Vorteil durch die Jodverluste aufgehoben. Auch gelingt die Fällung des Silbers als Jodid nicht, wenn die Lsg. viel Cuprochlorid enthält. (BHZ. **51**. 443—44. Niederfischbach. Siegen. 9/12. 92.) BODLÄNDER.

Färben von Messing. Zum Schwarzfärben von Messing dient bekanntlich eine Lsg. von kohlensaurem Kupfer in Salmiakgeist. Eine Lsg., bei deren Gebrauch man das Schwarz bis zum lichten Braun abtönen kann, besteht aus 1 Teil essigsaurem Kupferoxyd und 2 Teilen Salmiakgeist 0,96. Ist der Gegenstand zu dunkel gefärbt, so kann man durch Eintauchen in ganz verd. Salzsäure den Ton heller machen und so beliebig schöne helle Farben erzeugen. Die erhaltenen Farben sollen sehr an die Töne der japanischen Bronzen erinnern. (ChDr.; BJGw. **24**. 543. Ref. G. BUCHNER.) ARENDT.

H. Borntträger, *Über eine rationelle Entfuselung.* Das Fuselöl verdankt nach Vf. seine Entstehung bei der alkoh. Gärung den Fetten, die besonders in den Schalen der verwendeten Pflanzenfrüchte ihren Sitz haben. Entschälter Reis eingemaischt und gebrannt, gab ein Destilat, welches sich nur ganz schwach mit H_2SO_4 färbte, ebenso mit Bzn. entfettetes Korn. Er schlägt daher vor, das zur Spritfabrikation dienende Material zuerst mit einem geruchlosen Mittel, wie Methylal oder dergl., zu entfetten. Das dabei als Nebenprod. gewonnene, halbflüssige Fett ähnelt den tropischen Pflanzenfetten und dürfte sich zur Seifenfabrikation sehr gut eignen. Der aus dem gereinigten Material gewonnene Rohsprit hat nur sehr wenig Vor- und Nachlauf und fallen daher die weitläuftigen Reinigungsmethoden fort. Nicht eignen dürfte sich das Verf. für Kartoffeln wegen des hohen Wassergehaltes derselben, auch nicht für Reis, da so die Entstehung des für das Bouquet des Araks so wichtigen Propyl- und Butylalkohols unmöglich gemacht werden würde. Hier würden dann die älteren Entfuselungsverff. eintreten müssen. (DCh. **7**. 377—78.) MUHLERT.

Khoudabachian, *Über die Anwesenheit von Ameisensäure in Trauben und den Weinen.* In Trauben aus Algier u. Mittelfrankreich konnte Vf. Spuren von Ameisensäure feststellen. Wahrscheinlich wurde bei dem Versuch, diese Säure zu isolieren, ein Teil derselben zerstört, so dafs man annehmen kann, dafs die trockenen Trauben (Rosinen) gröfsere Mengen davon enthalten. Dies ist in der That der Fall. Bereitet man sich nämlich einen Most u. dest. denselben, so erhält man aus 1 l desselben 0,093 g Essigsäure u. 0,1 g Ameisensäure. Der daraus dargestellte Wein lieferte 0,94 g Essigsäure und 0,28 g Ameisensäure. Man wird letztere nicht nur in Traubenweinen, sondern auch in Rosinenweinen stets auffinden. Beim Koupieren des Weines wird die Menge derselben verringert, so dafs die Bestimmung der Ameisensäure vielleicht, dazu dienen kann, die Koupage der Weine mit Rosinenwein nachzuweisen. (AIP. **6**. 600—3.) PROSKAUER.

P. Pichi, *Über die Wirkung des Kupfervitriols auf die Vergärung des Mostes von Trauben durch den Saccharomyces ellipsoides.* 150 sterile Mostproben wurden mit Kupfersulfat versetzt u. zwar in Mengen von 0,3 mg pro 100 ccm um 0,3 mg aufsteigend. Nach 12 Tagen wurde der Alkoholgehalt der Proben bestimmt, wobei es sich zeigte, dafs ein Kupfergehalt von weniger als 15 mg pro 100 ccm ohne schädlichen Einflufs ist; eine gröfsere Menge jedoch beeinträchtigt die Gärung, welche nur noch äufserst langsam und unvollständig verläuft, wenn der Gehalt pro 100 ccm Most mehr beträgt, als 0,003 g Cu. (Nuova Rass. di vitic. ed enol. Conegliano 1891; CBk. **12**. 663. 15/11. 92.) PROSKAUER.

J. Brand, *Borsäure ein steter Begleiter des Bieres und ein wesentlicher Bestandteil des Hopfens.* Vf. untersuchte zunächst die gebräuchlichen Methoden der Borsäurenachweisung im Bezug auf das Bier. Zu diesem Zwecke wurde reines bayerisches Bier mit 0,2, 0,1, 0,05 u. 0,02% reiner Borsäure versetzt und dann mit Kali schwach übersättigt. Das alkal. gemachte Bier wurde eingeäschert. Durch die bekannte Methode, die borsäurehaltige Substanz mit saurem schwefelsauren Kali und Fluorcalcium zu mischen und das Gemisch am Platindrahte in die Flamme zu bringen, konnte Borsäure nur in der Asche des 0,3%haltigen Bieres nachgewiesen werden, kaum zu erkennen war die Rk. beim Mischen derselben Asche mit Glycerin und Prüfung der Farbenreaktion nach ILLES (**79**. 351). Hier, wo nur ein kleiner Teil der untersuchten Substanz in Rk. trat, konnte man natürlich nicht die Schärfe erwarten, wie bei Rkk. mit der ganzen Substanz. Demnach zeigte die Weingeistflamme der mit Schwefelsäure angesäuerten Gesamtasche bei nur 0,1% des Borsäuregehaltes noch deutliche Grünfärbung. Am besten trat die Flammenfärbung auf, wenn die mit Schwefelsäure befeuchtete Asche, mit etwas Fluorcalcium versetzt, in der Platinschale schwach erwärmt wurde, so dafs die Dämpfe des entweichenden Fluorbors eine über die Schale gehaltene farblose Flamme zu passieren hatten. Es konnte in einem Falle noch 0,95% Borsäurezusatz nachgewiesen werden. Um ganz geringe Mengen von Borsäure nachzuweisen, eignen sich also die Flammenreaktionen nicht.

Die Prüfung der Methode, die auf Färbung des Kurkumapapiers bei Ggw. von Borsäure in saurer Lsg. beruhen, ergaben dagegen befriedigende Resultate. Es zeigte sich auch beim Biere, das nur 0,01% Borsäure enthielt, noch sehr deutliche kirschrote Färbung des trocknen Kurkumapapiers. Merkwürdigerweise zeigte nun auch ganz reines Bier diese Rk., und zwar ebenso wie Münchener auch andere bayerische, sowie deutsche, österreichische Biere u. ein brasilianisches Bier. Die weitere Unters. wurde nunmehr nach der Methode von ROSENBLADT (**87**. 151) und von GOOCH (**87**. 1183) vorgenommen, welche gestattet, gröfsere Mengen von Bier in Rk. zu bringen.

Nachdem alle auf diese Weise untersuchten Biere mit Sicherheit Borsäure ergeben hatten, wurde nach den Quellen der Borsäure gesucht. Verschiedene Gersten-, sowie Malzaschen geben keine, dagegen Hopfenasche sehr deutliche Borsäurereaktion. Die untersuchten Hopfenproben waren der verschiedensten Abstammung und gaben sämtlich relativ starke Rk., so dafs angenommen werden mufs, dafs die im Biere stets in Spuren gefundene Borsäure ihr Vorhandensein dem natürlichen Borsäuregehalte des Hopfens verdankt. Frische Hopfenranken enthielten in den Blättern, Stielen, Zweigen u. Dolden Borsäure, ebenso wilder Hopfen. (ZBr. **15**. 426—28. 18/11. 92.) SACHSSE.

G. de Marneffe, *Hopfentreber.* Bei der belgischen Brauerei fallen ungefähr 11 Millionen Kilogramm Hopfentreber ab. Um eine rationelle Verwertung dieser bisher wenig geschätzten Rückstände anzubahnen, hat Vf. dieselben untersucht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Wasser	82,73	N-freie Extraktivstoffe . . .	7,21
Fett	1,74	Cellulose	2,25
Eiweifsstoffe	5,44	Asche	0,63

Von den Mineralstoffen enthalten 100 Teile: I Rohasche, II Reinasche:

	Sand	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Sesquioxyde	SO_3	CO_2	P_2O_5	SiO_2	Cl
I.	21,79	25,65	5,80	3,67	3,07	4,70	5,27	1,02	24,19	4,84	Spur
II.	—	32,79	7,41	4,69	3,93	6,01	6,74	1,33	30,92	6,18	Spur.

(Gbl. **51**. 33—35. 9/12. 92.) SACHSSE.

Edward Schunck, *Über einige alte Farben.* In einem Grabe in Garob in Unter-Ägypten wurden einige wollene Gewebe gefunden, die zur Ausfüllung der Mumiengehäuse dienten. Die Gewebe, welche aus dem fünften Jahrhundert vor Christus stammten, sind blau, gelb, grün, rot, kastanienbraun, purpur und schwarz gefärbt. Die blaue Farbe erwies sich als Indigo, die gelbe liefs sich nicht bestimmen, die grüne ist ein Gemisch von Indigo mit einer vegetabilischen gelben Farbe und wurde wahrscheinlich hergestellt, indem der Stoff mit Indigo gefärbt, dann mit Alaun gebeizt und gelb gefärbt wurde. Die rote Farbe besteht aus *Alizarin*; der Stoff hinterläfst eine aus Calciumsulfat, Thonerde, Thonerdephosphat, Eisenoxyd und Kieselsäure bestehende Asche. Da auch ein Fett aufgefunden wurde, ist es wahrscheinlich, dafs der Stoff mit einem Thonerde und Eisen enthaltenden Salze gebeizt, dann mit Krapp gefärbt und geölt wurde. Die Farbe ist daher als *Türksichrot* zu bezeichnen. Auch die kastanienbraunen Stoffe waren mit Alizarin gefärbt, aber die Beize enthielt mehr Eisen, und dadurch wird die dunklere Farbe erklärt. Die purpurfarbenen Stoffe enthielten blaue und rote Fasern; erstere enthielten Indigo, letztere Alizarin, und die Fasern waren vor dem Spinnen einzeln gefärbt und dann gemischt worden. In den schwarzen Stoffen liegt ein roter Farbstoff über einem blauen. Die Stoffe waren wahrscheinlich mit Indigo gefärbt, dann gebeizt und mit Alizarin gefärbt worden (Proc. of the Manchester Lit. and Philos. Soc. [4.] **5**; ChN. **66**. 254—55. 18/11. 92.) BODLÄNDER.

Paul Juillard, *Untersuchungen über die Türkischrotöle.* Die als Ersatz des ursprünglichen Türkischrotöls mehr und mehr in Aufnahme gekommenen Einwirkungsprod. von Schwefels. auf Ricinusöl oder Olivenöl sind schon Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. FRÉMY (An. **65**. 121) nahm Verseifung und Bildung von Sulfoöls. und Sulfoglycerins. an. LIECHTI und SUIDA (B. **16**. 2453) erkannten zuerst, dafs sich bei der Rk. kein Glycerin abspalte, und dafs zweierlei Prodd. entstehen: fette SS. (Dioxyricinusöls.), unll. in W., und ll. im Äther einer Glycerinschwefels. wie sie annahmen von der Zus. $SO_4(C_3H_5OH.C_{18}H_{33}O_5)_2$. MÜLLER-JACOBS dagegen schrieb (für das Derivat des Olivenöls) dem l. Anteil des Rotöls die Konstitution einer Sulfoöls. ($SO_3OH.C_{17}H_{33}CO_2H$) zu, SZABANEJEW, KONST und SAYTZEW (B. **19**. Ref. 239; 541) fanden Sulfooxystearins. ($SO_3OH.C_{17}H_{33}.OH.CO_2H$) und Oxystearins. resp. ihr Anhydrid. BENEDICT und ULZER (MCh. **8**. 208—17) fanden, dafs kein Glycerin sich abspalte und sahen den l. Anteil (bei Ricinusöl) als eine der Methylschwefels. homologe Ricinusschwefels. ($HO.SO_2.OC_{17}H_{33}CO_2H$) an.

Vf. fand nun, dafs bei Einw. von Schwefels. auf *Ricinusöls.* zunächst Ricinschwefels. sich bildet, welche mit einem zweiten Mol. Ricinusöls. unter H_2SO_4-Abspaltung sich eventuell zu Diricins. umsetzt. Auf diese kann dann Schwefels. wieder in analoger Weise einwirken, so dafs man demnach in dem so bereiteten Rotöl ein Gemenge von Mono- und Polyricins. und den entspr. Mono- und Polyricinschwefels. vor sich hat. *Ricinusöl* giebt mit Schwefels. zunächst Ricinusöls. und eine wasserl. Diricinoleïnschwefels. von der Zus.: $\left.\begin{matrix}OHC_{17}H_{33}CO_2\\OHSO_2.OC_{17}H_{33}CO_2\end{matrix}\right\} C_3H_5OH$. Daneben bilden sich dann auch Polyricins. und Polyricinschwefels. Diricinschwefels., als Typus der Poly-SS., zerfällt bei der Verseifung mit kochendem alkoh. Kali in Monoricins. und Monoricinschwefels., mit dünnen Säuren in Schwefels. und Diricins. Diricinoleïnschwefels. wird durch kaustische und kohlens. Alkk. in Monoricinschwefels., Mono

ricins. und Glycerin, in verd. Lsg. mit wenig HCl rasch auf 90° erhitzt, in Schwefels., Glycerin und Polyricinss. gespalten. — Bei der gew. Weiterverarbeitung wird das rohe Sulfurierungsgemisch mit konz. Na_2SO_4-Lsg. bis zum Verschwinden der überschüssigen S. gewaschen. Dabei gehen nun, wie Vf. zeigt, die wasserl. Substanzen, nämlich die oben erwähnten Ricin- und Oleïnschwefels. in ihre sauren oder neutralen Salze über, je nachdem sie noch eine saure Carboxylgruppe enthalten oder nicht.

In dem ausführlichen experimentellen Teil der Arbeit bedient sich Vf. häufig zu Mol.-Gew.-Bestimmungen der kryoskopischen Methode unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel. Er nimmt hierbei 67,5 als Molekulardepression des Phenols an; die sonst auch angegebene Zahl 76 (EYKMAN) kommt dem Phenol nach Versuchen des Vf. nur für die Äther einiger zweibasischen Säuren zu. *Ricinsäure* ist ein Sirup; die bei Zerlegung der Monoricinschwefelsäure erhaltene halbfeste M. enthält eine bei 70—73° schmelzende Verb. von Dioxystearinsäure mit Ricinsäure. Der Äthyläther entsteht aus 1 Teil Ricinsäure u. 3 Teilen A. + HCl-Gas bei gewöhnlicher Temperatur. Flüssiges Öl, l. in A., Ä., Eg., Lg. u. 1 Vol. Buttersäure. Wird von h. 5%ger Soda noch nicht zersetzt, mit Salzsäure von 20° Bé. geschüttelt, geht er in Polyricinsäure über. Acetylderivat wird mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhalten, Butyrylderivat aus Äthyläther u. Buttersäure u. 20°iger Salzsäure. *Oleoricinsäure*, ($C_{17}H_{32}CO_2.C_{17}H_{32}CO_2H$), wird erhalten durch Stehenlassen (1 Monat) von 20 g Ölsäure, 10 g Ricinsäureäthyläther u. 50 g Salzsäure 20° Bé. Öl, l. in A., Ä., Bzl., Lg., wl. in verd. kaltem A. *Polyricinsäuren* bilden sich 1. durch Einw. von HCl auf Türkischrotöle, 2. durch freiwillige Zers. des sauren Rotöls, 3. durch Erhitzen von Ricinsäure mit wenig Ricinschwefelsäure auf 105—110°, 4. durch Einw. von HCl auf Ricinsäure und Ricinusöl. Zur Darst. empfiehlt es sich, 250 g Ricinsäure mit 600 g Salzsäure von 19° Bé. bei 20—30° unter Umschütteln vier Wochen stehen zu lassen. Zur Trennung der verschiedenen Säuren benutzt man ihre verschiedene Löslichkeit in A., die niederen sind noch in verd. A. löslich, die höheren kaum noch in w. A. Ihre Reinheit kontrolliert man mittels der kryoskopischen Methode. Sie sind alle in jedem Verhältnis ll. in Ä., Bzn., Lg. und Phenol, ihre Alkalisalze sind unl. in W., l. in w. verd. A., ll. in wss. Lsgg. von Monoricinaten. Ihr Sättigungsvermögen fällt mit höherem Mokulargewicht. Kochendes alkoholisches Kali verwandelt sie in Monoricinsäure.

Rotöl aus Ricinsäure. Zu 100 g rohe Ricinsäure giebt man allmählich 25,15 % Schwefelsäure, läßt 48 Stunden stehen, mischt mit 10 Vol. Eiswasser, wäscht nun rasch mehrmals mit Glaubersalzlsgg. bis zur Neutralität der Waschwässer und dann noch mit Kochsalzlsg. bis zum Verschwinden der SO_3-Rk. Das rohe Öl, welches noch eine Menge Kochsalz u. W. enthält, ist in allen Verhältnissen l. in W. u. A., die Lsg. in W. zerfällt beim Kochen in H_2SO_4 u. Fettsäuren (Mol.-Gew. 440). Die wss. Lsg., mit Ä. ausgeschüttelt, enthält nur noch die Mononatriumsalze der Ricinschwefelsäuren (s. o.), S-Gehalt: 3,16%; Mol.-Gew. der durch Verseifung gebildeten Fettsäuren: ca. 400, sie enthalten, wie der ätherlösliche Anteil, Mono-, bis Triricinsäure. Bei längerer Einw. der Schwefelsäure sinkt der Schwefelgehalt des Rotöls, dagegen steigt das Mol.-Gew. der darin vorhandenen Säuren. Die bei Verseifung der Polyricinschwefelsäuren mit alkoh. Kali entstehende Monoricinschwefelsäure (s. o.) ist zweibasisch. Sie bildet ein l. kryst. Monokaliumsalz und ein unl. entsprechendes Ba-Salz; die aus diesem gewonnene reine Säure ist nur in verd. Lsg. beständig, beim Konzentrieren zersetzt sie sich in H_2SO_4 u. Poliricinsäuren.

Rotöl aus Ricinusöl. Bei nicht über 30° werden 200 g Schwefelsäure allmählich zu 1 kg Ricinusöl gegeben und nach 48 Stunden mit 3—4 Vol. Eiswasser verdünnt. Das Waschwasser enthält kein Glycerin. Die Verarbeitung geschieht wie für Rotöl aus Ricinsäure. Der wasserlösliche Anteil ist fast reines *diricinoleïnschwefelsaures Natron.* Der Schwefelgehalt des Rohöls (3,2%) deutet auf Einverleibung ziemlich

eines Moleküls H_2SO_4 in das Ricinusöl. Das diricinoleïnschwefelsaure Natron reagiert neutral; zeigt die lösliche Substanz saure Rk., so sind Ricinschwefelsäuren vorhanden, die ja durch Na_2SO_4 in saure Salze übergeführt werden. Die konz. Lsg. des Na-Salzes zersetzt sich bei 25—30° allmählich in Glycerin, H_2SO_4 u. Polyricinsäuren. Das Ba-Salz, erhalten durch Fällung der Lsg. des Na-Salzes mit $BaCl_2$, ist ein dickes Öl, unl. in W., dagegen im Gegensatz zu den Ba-Salzen der Ricinschwefelsäuren l. in Ä. Die freie Säure ist auch in wss. Lsg. unbeständig. Daraus erklärt sich, daſs, wenn man die Mischung von Öl und Schwefelsäure nicht gleich nach dem Verdünnen mit Eiswasser mit Na_2SO_4 behandelt, man ein anders zusammengesetztes Rotöl erhält. Dasselbe wird $^1/_3$ lösliche Substanz, bestehend aus Ricinschwefelsäuren, und $^2/_3$ unl. Substanz, bestehend aus Ricinsäuren u. Ricinoleïn, enthalten. Das nach Vorschrift des Vf. bereitete Rotöl besteht dagegen aus $^2/_3$ l. Substanz (1 Mol. Diricinoleïnschwefelsäure) und $^1/_3$ unl. Substanz (1 Mol. Ricins.). Zur Wertbestimmung des Türkischrotöls ist neben Bestimmung der fetten Substanzen, Schwefelsäure und Glycerin, auch die der Ricinschwefelsäuren und Ricinoleïnschwefelsäure auszuführen, wobei die kryoskopische Methode zu benutzen ist.

Rotöl aus Ölsäure wird analog wie das aus Ricinusölsäure bereitet. Der wasserlösliche Teil enthält ca. 8% S und besteht aus ungefähr gleichen Teilen Mono- und Dioxystearinschwefelsäure neben etwas höher kondensierten Säuren, auch hier wieder in Form ihrer Na-Salze, wenn mit Na_2SO_4 gewaschen wurde. Die Rkk. der Oxystearinschwefelsäuren entsprechen denen der Ricinschwefelsäuren. Der ätherlösliche Teil des Rotöls enthält Ölsäure, etwas Oxystearinsäure, welche ihre Entstehung der sauren Verseifung der entsprechenden Schwefelsäuren verdankt, und den von SZABANAJEW als Oxystearinsäureanhydrid beschriebenen Körper, welcher nach Vf. ein Gemisch ist von Ölsäure und Oleooxystearinsäuren, deren Entstehung er durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_{17}H_{33}CO_2H + H_2SO_4 = C_{17}H_{34}{<}\begin{matrix}OSO_2OH\\CO_2H\end{matrix} \text{ (Monooxystearinschwefelsäure),}$$

$$C_{17}H_{34}{<}\begin{matrix}OSO_2OH\\CO_2H\end{matrix} + C_{17}H_{33}CO_2H = H_2SO_4 + C_{17}H_{33}CO_2C_{17}H_{34}CO_2H.$$

Die Bildung dieser Substanzen nimmt zu u. damit die Wasserlöslichkeit des Rotöls ab bei längerer Einw. von Schwefelsäure auf Ölsäure. Sie sind identisch mit der Metaoleïnsäure FRÉMY's. Die von SAYTZEW durch Einwirkung von Salzsäure auf Monooxystearinsäure erhaltene Substanz ist nach Vf. ein Gemisch von Polyoxystearinsäuren.

Rotöl aus Oleïn besteht nach Vf. bei kurzer (2 Stunden) Einw. der Schwefelsäure in der Kälte wesentlich aus *Dioleïnmonooxystearinschwefelsäure* und *Monooleïndioxystearinschwefelsäuren:*

$$C_3H_5\begin{cases}CO_2C_{17}H_{34}OSO_2OH\\(CO_2C_{17}H_{33})_2\end{cases} \quad \text{und} \quad C_3H_5\begin{cases}(CO_2C_{17}H_{34}OSO_2OH)_2\\CO_2C_{17}H_{33}.\end{cases}$$

Dieselben gehen auch durch das Waschen mit Na_2SO_4 in die Na-Salze über. Bei der Verseifung mit h. alkoh. Kali geben sie Monooxystearinschwefelsäure, Ölsäure und Glycerin; mit h. verd. Säuren verseift: Schwefelsäure, Ölsäure, Glycerin und Glyceride, welche sich vom Oleïn durch ihre vollkommene Löslichkeit in Eg. u. A. unterscheiden. Die freien Säuren sind sehr zersetzlich. — Bei längerer Einw. von Schwefelsäure auf (Mandel-) Öl bilden sich auſser anderen (Verseifungs-) Produkten auch Sulfoglycerinsäuren:

$$\left.\begin{matrix}C_{17}H_{33}CO_2C_{17}H_{34}CO_2\\C_{17}H_{33}CO_2\end{matrix}\right\}C_3H_5OSO_2OH \text{ und}$$

$$\left.\begin{matrix}C_{17}H_{33}CO_2C_{17}H_{34}CO_2\\HOSO_2OC_{17}H_{34}CO_2\end{matrix}\right\}C_3H_5OSO_2OH.$$

(Mulh. 1892. August-September 415—91.) MUHLERT.

Das Färben des Elfenbeins kann zweckmäfsig mit Anilinfarben geschehen, u. zwar auf die einfachste Weise. Will man z. B. einen Billardball färben, so wird derselbe fertig geschliffen in ein passendes Gefäfs gebracht und mit so viel W. übergossen, dafs letzteres den Ball eben bedeckt. Man giebt dann ca. zwei Kaffeelöffel voll Essig zu und dann 1 g Anilinrot. Zu Hochrot verwendet man Korallin, zu Amarant Roseïne, zu Karmesin Fuchsin. Hat der Gegenstand die gewünschte Färbung angenommen, so wird er herausgenommen, mit W. gespült und nach dem Trocknen mit Seife und Wiener Kalk poliert. (Gwbl. Württ.; BIGw. **24**. 543. Ref. G. BUCHNER.) ARENDT.

Eder u. Valenta, *Über die Herstellung von Diapositiven mittels Chlorbromsilbergelatineplatten oder Edwards' „Specialtransparency-Plates"* berichten die Vff. folgendes: Die käuflichen Edwardsplatten sind speziell für die Zwecke der Projektion bestimmt und sehr beliebt. Ganz ähnliche Platten kann man sich leicht nach der WELLINGTON'schen, von EDER etwas modifizierten Methode bereiten. Die Platten zeigen eine Empfindlichkeit, welche ungefähr den zehnten Teil jener von Bromsilbergelatineplatten ausmacht. Zur Hervorrufung eignen sich folgende Entwickler, welche auch EDWARDS für seine „Special-Plates" benutzt: 1. Hydrochinon 3 g, Natriumsulfit 100 g, Soda 200 g, Pottasche 100 g, Bromkalium 3 g, W. 1000 g. Dieser Entwickler ist sehr lange haltbar und giebt rein schwarze Töne. — 2. A. Pyrogallol 12 g, Citronensäure 1,5 g, W. 760 ccm. B. Ammoniak 60 ccm, Bromammonium 36 g, W. 760 ccm. — A. und B. werden vor dem Gebrauche zu gleichen Teilen gemischt, Dieser Entwickler mufs sofort verwendet werden; er braucht die doppelte Belichtungszeit als der Hydrochinonentwickler. (PhotC. 1892; D. **286**. 118—19.) ARENDT.

D. R. Steuart, *Der Entflammungspunkt und die Verbrennungswärme von Mineralölen.* Die in England als niedrigster Entflammungspunkt von Petroleum offiziell eingeführte Temperatur von 73° F. ist eine zu niedrige. Die Temperatur der Atmosphäre im Sommer und die der Zimmer im Winter übersteigt oft diese Grenze, und namentlich wird fast immer die Temperatur des Petroleumbassins nach längerer Brennzeit eine höhere sein. ABEL und REDWOOD haben zur Rechtfertigung des niedrigeren Entflammungspunktes angeführt, dafs dabei der Raum über dem Petroleum sich leichter mit Petroleumdämpfen erfüllt, die die Luft verdrängen und deshalb nicht explosiv sind, als wenn ein Petroleum von höherem Entflammungspunkt gebrannt wird. Es ist aber zu beachten, dafs eine explosive Mischung sich zu Anfang der Brennzeit bildet, und dafs die Explosionsgefahr während dieser Periode sehr grofs ist. Auch füllen die Dämpfe eines Petroleums von niedrigem Entflammungspunkte den Raum über dem Petroleum nicht aus, da die Tension desselben immer unter 760 mm liegt. Jedenfalls ist es besser, ein Petroleum vom Entflammungspunkt 100° F. zu verwenden, da hierbei die Gefahr der Entzündung einer explosiven Mischung ausgeschlossen scheint. Die Gefahr, dafs sich eine explosive Mischung bildet, ist besonders grofs, wenn das Bassin zerbricht, und sie ist um so gröfser, je flüchtiger das Petroleum ist. ABEL und RICHMOND geben ferner an, dafs Petroleum von höherem Entflammungspunkte stärkere Erwärmung der Lampe bewirkt. Der Vf. hat die Richtigkeit dieser Angabe in einer grofsen Anzahl von Versuchen, die unter verschiedenen Bedingungen mit schottischem Schieferöl, amerikanischem und russischem Petroleum angestellt wurden, geprüft und dabei gefunden, dafs die Temperatur aller Teile der Lampe bei höherem Entflammungspunkte etwas niedriger ist als bei niedrigem Entflammungspunkte. Es wird also auch hierdurch die Gefahr eines Petroleums von niedrigem Entflammungspunkte erhöht. ABEL und REDWOOD schlagen die Verwendung von Metallbassins vor, die einer Explosion widerstehen. Dabei ist aber der Übelstand, dafs beim Einfüllen in den dunklen Raum Petroleum leicht überfliefst, und dafs hierdurch die Gefahr vergröfsert wird. Die Absperrung des Petroleums von dem Brenner

durch ein Drahtnetz ist empfehlenswert, wird sich aber nicht überall durchführen lassen. Weit sicherer ist es, den gesetzlichen Entflammungspunkt von 73° auf 100° F. zu erhöhen; die Mehrproduktion von PAe., die dadurch hervorgerufen wird, wird den Verbrauch für diesen Stoff steigern, und die Fabrikanten werden weder eine Einbuſse erleiden, noch wird der Preis des Petroleums dadurch steigen. (JSI. 11. 885—93. Glasgow and Scottish Section. Glasgow. [1/11.* 92.].) BODLÄNDER.

Charles Dreyfus, *Die Wiedergewinnung der Nebenprodukte von Koksöfen.* In den letzten zwei Jahren sind die Preise von Benzol und Anthracen erheblich heruntergegangen. Der Grund ist darin zu suchen, daſs namentlich in Deutschland die Gewinnung der Nebenprodd. der Koksöfen immer gröſseren Umfang annimmt. Hauptsächlich werden HOFFMANN-OTTO-Öfen benutzt, wovon jetzt 1205 im Betriebe sind. Die Öfen liefern:

	Koks Prozente	Teer Prozente	Ammonsulfat Prozente
Aus Ruhrkohle	75—77	2,3—3	1,1—1,2
Aus Oberschles. Kohle	65—70	4 —4,5	1,0—1,15
Aus Saarkohle	68—72	4 —4,3	0,8—0,9.

Jeder Ofen liefert täglich 1000—1150 cbm Gas, wovon 600—650 für den Betrieb des Ofens selbst verbraucht werden, und 40—500 cbm verfügbar sind. Ein anderer, namentlich in Belgien und Frankreich eingeführter Ofen, ist der SEMET-SOLVAY-Ofen. Der Koks ist ausgezeichnet, es entstehen davon 81 %. Als Nebenprodukt werden aus der Tonne Kohlen 12—13½ kg Ammonsulfat und 31—40 kg Teer gewonnen. Zur Abscheidung des Benzols aus dem Gas der Koksöfen wird ein geheim gehaltenes Verf. von FRANK BRONK in Dortmund angewandt; es werden dadurch aus dem Gas von einer Tonne Kohlen 3—7 kg 90%iges Bzl. gewonnen. — Die gröſsere Menge des Ammonsulfates, die durch verbesserte Kokereieinrichtungen aus der Kohle gewonnen werden könnte, würde für die Landwirtschaft von groſser Wichtigkeit sein; bisher wird nur ⅛ der in Deutschland verbrauchten stickstoffhaltigen Düngemittel in Form von Ammonsulfat aus der Kohle gewonnen. Der Vf. berechnet den Nutzen, den die rationelle Kokerei mit Gewinnung aller Nebenprodd. für England böte, und weist besonders darauf hin, wie gesund und rein die Luft werden könnte, wenn alle Kohle nur in Form von Koks und Gas für Leucht- und Heizzwecke zur Verwendung käme, und wie groſsen Wert die Nebenprodd. für Industrie und Landwirtschaft hätten. (JSI. 11. 879—81. Manchester Section. [4/11.* 92.].) BODLÄNDER.

Ino C. Chorley und **Wm. Ramsay**, *Die trockene Destillation von Holz.* In Fortführung der (92. II. 239) besprochenen Unterss. haben die Vff. 3 Proben Jutefaser, 3 Proben gewöhnliche und 3 Proben gereinigte Baumwolle der trockenen Destillation unterworfen. Es wurden folgende Destillationsprodd. aus je 100 g erhalten:

	Jute	Baumwolle, roh	Baumwolle, gereinigt
Kohle	33%	34%	33%
Destillat	50 „	48 „	46 „
CO_2	10 „	8 „	11 „
Andere Gase	8 „	11 „	10 „
Vol. der Gase	4220 ccm	3000 ccm	7000 ccm
Zus. der Gase:			
C_nO	80 %	63 %	76,2 %
O_2	3 „	5 „	3,34 „
Teer	10 „	10 „	12 „
Essigsäure	0,7„	2,0 „	1,3 „
Holzgeist	10,0„	7,1 „	7,1 „

Beim Erwärmen wurde die Temperatur des Luftmantels und des Destillationsgefäfses von Zeit zu Zeit verglichen. Bei gereinigter Baumwolle stieg die Temperatur im Inneren der Retorte allmählich, bis sie die des Luftmantels erreichte, und blieb dann stationär. Bei der Jute dagegen trat, nachdem die Temperatur des Innern der Retorte langsam auf etwa 300° gestiegen war und damit die Temperatur des Luftbades erreicht hatte, eine plötzliche lebhafte Wärmeentwickelung ein, indem im Inneren die Temperatur innerhalb 2 Minuten von 58° über die Temperatur des Bades stieg. Die Vff. betrachten dies als die Folge einer explosionsartig verlaufenden exothermischen Rk. Da die gereinigte Baumwolle eine solche plötzliche Temperaturerhöhung nicht zeigt, so mufs die Ursache derselben in der Nichtcellulose gesucht werden, die durch Lösungsmittel aus der Cellulose entfernt werden kann. Da gereinigte Baumwolle ebensoviel Essigsäure und Holzgeist liefert wie ungereinigte, so ist die Substanz, aus deren Zers. diese Stoffe entstehen, nicht dieselbe, welche die plötzliche explosionsartige Zers. hervorruft. (JSI. **11**. 872—74. London Section. [7/11.* 92.].) BODLÄNDER.

F. Eichbaum, *Über Schmierseifen*. Vf. giebt im „Seifenfabrikant" Vorschriften für Fälschungsmittel, welche die Herstellung transparenter Schmierseifen ermöglichen. Die PZtg. polemisiert dagegen aufs neue (vgl. KOHLMEIER **92**. II. 836). Als Fälschungsmittel werden angewandt 22-grädige KCl-Lsg., Füllungslauge, schwache Äscherlauge, „Saponitin" etc. (PZtg. **37**. 742.) MUHLERT.

Patente.

H. C. Bull, London, *Verbesserungen in elektrischen Batterien*. Um durch die Oxydation von Kohlenstoff in Form von Koks, Anthracit, Steinkohle oder Holzkohle direkt Elektrizität zu erzeugen, taucht man die Kohle als einen Pol in geschmolzenes Kaliumnitrat oder Natriumnitrat, welches in einem eisernen Topf, der als zweiter Pol dient, durch eine Flamme im Schmelzflufs erhalten wird. Die Batterie tritt erst in Thätigkeit, nachdem ein Strom durch dieselbe hindurch gegangen ist, und diesen Eröffnungsstrom liefert ein kleiner Akkumulator. Wenn der Hauptstrom unterbrochen wird, mufs die Batterie benutzt werden, um den Akkumulator zu laden, weil sich beim Fehlen eines Stromes das Eisen in Berührung mit dem Nitrat oxydiert. Das bei der Oxydation der Kohle entstehende Nitrit wird mit Hilfe von Luft u. HNO_3, die durch einen Dampfinjektor eingepumpt werden, zu Nitrat regeneriert. (EP. 11 712. 9/7. 91.; JSI. **11**. 826.) BODL.

C. Lowe, Reddich, *Verbesserungen in der Fabrikation von rohem Aceton*. Anstatt die Acetate von K, Na, Ca oder Ba anzuwenden, sollen die Acetate von Strontium oder Magnesium trocken destilliert werden. Die Ausbeute ist dabei gröfser, u. das Prod. ist reiner von brenzlichen oder anderen Verunreinigungen. Die CO_2, die sich etwa entwickelt, soll entfernt werden, indem man den Dampf über trockenes oder halbfeuchtes Alkali oder Ätzkalk streichen läfst oder ihn durch Lsgg. desselben preſst. Der Acetondampf soll wie gewöhnlich gekühlt werden. Die Nebenprodukte, die bei der Rektifikation des Acetons gewonnen werden, sollen zum Lösen von Kopal oder ähnlichen Harzen behufs Darst. von Firnis, Email etc. verwendet werden. (EP. 12 660. 9/7. 92.; JSI. **11**. 907.) BODL.

J. J. Hood, London, und **A. G. Salamon**, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Cyanverbindungen*. Man erhitzt NH_3 und CS_2 mit chlorcalciumfreiem Weldonschlamm in geschlossenen Gefäfsen auf etwas über 100°, wobei sich Manganrhodanür, Mangansulfid und W. bildet. Durch Zusatz von Ätzkalk erhält man eine Lsg. von Kalkrhodanid, die von den unl. Manganverbb. durch Filtration getrennt und eingedampft wird. Man kann daraus Alkalirhodanid darstellen oder durch Zusatz von Aluminiumsulfat Aluminiumrhodanid oder auch durch Eindampfen der Lsg. des Alkalirhodanids und Glühen mit Eisenfeilspänen Ferrocyankalium. Das Mangansulfid wird an der Luft regeneriert. An Stelle des Mangansuperoxyds kann man auch Ferrihydroxyd verwenden. (EP. 5354. 25/3. 91.; JSI. **11**. 816.) BODL.

J. Slater, Burslem, und **J. J. Royle**, Manchester, *Behandlung von Porzellan oder Steingut.* Die Oberfläche der Gefäfse wird mit einer Paste bestrichen, die 120 Teile Silbernitrat, 20 Teile Quecksilberammoniumchlorid, 30 Teile Bromnatrium und 10 Teile Wismutoxyd enthält. Man glüht die Gefäfse und bringt sie in eine Lg. von Kupfer- oder Silbersalzen als Kathode. Der fest anhaftende metallische Nd., der sich auf ihnen absetzt, kann für die Ornamentierung verwendet werden oder auch dafür, einzelne Stellen haltbarer zu machen. (EP. 17 126. 8/10. 91.; JSI. **11**. 818.) BODL.

Brins Oxygen Company, Limited, u. **K. S. Murray**, London, *Verbesserungen in der Darstellung von wasserfreiem Bariumoxyd für die Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft.* Man tränkt Bimsstein oder ähnliche poröse inaktive Substanzen mit geschmolzenem Bariumnitrat, erhitzt einige Zeit auf hohe Temperatur und läfst in einem luftdicht abgeschlossenen Raum erkalten. Das so erhaltene Bariumoxyd besitzt eine grofse wirksame Oberfläche für die Absorption des Sauerstoffs aus der Luft. (EP. 17 298. 10/10. 91.; JSI. **11**. 936.) BODL.

C. F. Claus, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Aluminaten, Sulfaten und Carbonaten des Kaliums und Natriums und der Darstellung oder Wiedergewinnung von Thonerde oder anderen Nebenprodukten.* Es wird NaCl oder KCl mit natürlichem Thonerdehydrat, Bauxit, oder dem im Verlaufe des Prozesses wiedergewonnenen Hydrat vermischt, indem auf 100 Teile des Chlorids 30—100 Teile des Thonerdehydrats kommen. Die M. wird mit etwas W. angerührt, zu Steinen geformt u. getrocknet. Mit diesen werden die Kammern eines Ringofens beschickt, so dafs jede Kammer für den Eintritt oder Austritt der Gase successive die erste oder letzte wird. In die auf 400—500° C. erwärmten Kammern wird ein Gemisch von h. SO_2, Wasserdampf und h. oder k. atmosphärischer Luft geleitet. Es wandelt sich dabei das Chlorid in das Sulfat um, wobei HCl entweicht; die Rk. geht energisch vor sich, ohne dafs die Chloride zusammenbacken, indem wahrscheinlich die Thonerde sich intermediär in das Sulfat verwandelt und dann die SO_2 an das Chlorid überträgt. Die SO_2 kann aus Pyrit entwickelt oder durch Verbrennung des H_2S der Abgase des Prozesses gewonnen werden. Die HCl wird in einer Reihe von Kondensern verdichtet. Nachdem in der jeweils ersten Kammer das Chlorid in Sulfat vollständig übergeführt worden ist, wird sie entleert, und der Durchtritt der Gase beginnt in der folgenden Kammer.

In einer zweiten Reihe von Kammern wird das Sulfat durch h. Wasserstoff, CO oder Wassergas zu Sulfid reduziert. Die Gase müssen rotglühend sein und werden, wenn nötig, durch Zuführung von etwas Luft, die teilweise Verbrennung herbeiführt, höher erwärmt. Das Sulfid reagiert mit der Thonerde unter Bildung von Alkalialuminat und von H_2S, welches entweicht und zur Darst. von SO_2 oder von S verwendet wird. Die M. wird dann von W. aufgenommen, die Lg. wird von dem Unlöslichen getrennt, CO_2 wird eingepumpt und dadurch Thonerde in dichter Form ausgefällt, welche leicht abfiltriert werden kann. Die Lg. von Alkalicarbonat wird eingedampft. Enthält die M. noch etwas Alkalisulfid, so wird auch dieses durch die CO_2 zersetzt, und der entweichende H_2S wird zur Gewinnung von SO_2 oder S verbraucht. Die ausgefällte Thonerde wird mit neuen Mengen der Alkalichloride gemischt. (EP. 4311. 10/3. 91.; JSI. **11**. 815.) BODL.

J. B. Alzugaray, London, *Verbesserungen in basischem Ofenfutter.* Basische Steine zerbröckeln beim Abkühlen sehr leicht u. müssen deshalb oft erneuert werden. Um dies zu vermeiden, verwendet man als Hauptbestandteile des basischen Futters Bariumcarbonat, welches von diesem Übelstand frei ist, weil es beständiger ist als die Carbonate der übrigen Erdalkalien, und weil das Oxyd leicht in Superoxyd übergeht. Man kann es für sich oder zusammen mit Magnesia, Magnesiumcarbonat, Thonerde, Bauxit, Kalk, Wolfram, Chromeisen, Hämatit oder ähnlichen Stoffen verwenden und 2—5% Natronwasserglas als Bindemittel zufügen und in manchen Fällen 20—50% Graphit. (EP. 17 755. 16/10. 91.; JSI. **11**. 932.) BODL.

W. Cutler, Birmingham, *Verbesserung in der Fabrikation von Gold-, Silber- oder Bronzefarben.* Um zu verhindern, dafs die Substanzen, namentlich die Bronze, sich an der Luft schwärzen, bringt man sie in eine Lg. von Schiefsbaumwolle in Alko-

holen, Äthern oder Estern. Beim Trocknen überzieht sich die Bronze mit einer undurchlässigen Kollodiumschicht, wodurch sie vor der Einw. der Atmosphärilien geschützt wird. (EP. 7688. 23/4. 92.; JSI. **11**. 829.) BODL.

O. Terp, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Email, welches gegen Wasserdampf, Hitze und atmosphärische Einflüsse widerstandsfähig ist, sowie in der Imitation von Mosaik und ähnlichen Artikeln.* Man vermischt 32 Teile 50%ige Chlorcalcium und 77 Teile 60%ige Chlormagnesiumlsg. u. giebt dazu 2% technischer HCl und 1% gesättigtes Chlorwasser. Diesem Gemisch fügt man eine beliebige Farbe zu und vor der Verwendung etwa die gleiche Menge „schlesische Bittererde" (MgO) und trägt das Ganze auf die zu emaillierenden Gegenstände auf. Um den Email einen stärkeren Glanz zu erteilen, überzieht man sie mit Leinöl. Man kann auch polygonale Stücke eines beliebigen Materials in das Email verteilen und dadurch eine mosaikartige Zeichnung herbeiführen. (EP. 12 175. 30/6. 92.; JSI. **11**. 829.) BODL.

W. Young, Lasswade N. B., *Gewinnung von Mineralöl und Ammoniak.* Um aus bituminösem Schiefer oder ähnlichen Stoffen Mineralöl und NH_3 zu erhalten, destilliert man zuerst bei einer gleichmäfsigen, möglichst niedrigen Temperatur das Mineralöl ab und gewinnt dann bei höherer Temperatur durch Hilfe von Wasserdampf aus den stickstoffhaltigen Substanzen des Schiefers das NH_3. Die Dest. kann auch in einer langen Retorte so geleitet werden, dafs zuerst in dem einen Ende derselben das Öl abdestilliert, dann im anderen das NH_3 gewonnen wird. (FP. 1587. 10/8. 92.; JSI. **11**. 900.) BODL.

G. A. Cannot, London, *Verbesserungen in der Methode und den Apparaten zum Bleichen von Torffasern oder anderen faserigen Substanzen.* Zur Darst. von Papiermasse oder von Garn aus Torf wird derselbe unter geringem Druck mit verd. Alkali erhitzt, mit W. und verd. Säure gewaschen, mit verd. unterchloriger Säure behandelt, gewaschen und getrocknet. — Zur Darst. von „Unterchlorigsäuregas" wird ein trocknes Gemisch von Sauerstoff und Chlor bei niederer Temperatur der Einwirkung elektrischer Entladungen ausgesetzt und das entstehende Gas durch eine Lsg. von Ätznatron oder Ätzkali absorbiert. (EP. 13 102. 1/8. 91.; JSI. **11**. 813.) BODL.

W. Mills, Peckham, London, *Verbesserungen im Bleichen, Desodorisieren und Reinigen von Fetten und Ölen.* Nicht trocknende Öle und Fette werden mit einem Gemisch von h. Luft und Schwefeltrioxyddampf bei feiner Verteilung unter einem Druck von 2 Atmosphären behandelt. Die bleichende Wirkung soll auf der Zers. des SO_3 in SO_2 und O zurückzuführen sein, welche beide im status nascens stark auf das Fett einwirken. (EP. 18 224. 23/10. 91.; JSI. **11**. 928.) BODL.

C. Hanson, Wakefield, *Verbesserungen in der Methode der Extraktion schädlicher Substanzen aus Wolle und anderen Webmaterialien.* Um die vegetabilischen Substanzen aus Wolle oder Kunstwolle (Mungo, Shoddy) auszuziehen, werden dieselben statt wie bisher mit kalten, mit warmen, verd. Mineralsäuren behandelt. Es wird dabei weniger Säure verbraucht, und die Wolle gewinnt ein besseres Aussehen und fühlt sich besser an. (EP. 243. 6/1. 92.; JSI. **11**. 810.) BODL.

W. I. B. Banks, London, *Verbessertes Isoliermaterial.* Man mischt gleiche Tle. gepulverten Thonschiefer, Seifenstein, Walkererde oder ähnliche Substanzen mit Wasserglas, bringt die plastische M. in die gewünschten Formen, trocknet sie, taucht sie in eine gesättigte Chlorcalciumlsg. und trocknet wieder. Man kann statt des Chlorcalciumbades ein solches von Alaun oder von Seifenlsg. verwenden. Hinterher können die Gegenstände mit Teer, Bitumen oder Paraffin getränkt und nach bekannten Methoden glasiert oder poliert werden. (EP. 17 831. 17/10. 91.; JSI. **11**. 927.) BODL.

Graf & Co., Berlin, *Behandlung von Holz- oder Steinkohlenteerölen, um dieselben als Holzanstrich u. s. w. verwendbar zu machen.* Holz- oder Steinkohlenteeröle werden mit ozonisiertem Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt. Die Öle werden hierdurch dickflüssiger, haften infolgedessen besser am Holz und verlieren die Eigenschaft, von den gestrichenen Flächen abzulaufen. (Pbl. **13**. 657. DRP. 63318. 16/5. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 3. Januar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 4. 25. Januar.

Anorganische Chemie.

G. Hinrichs, *Kritische Reduktion der Bestimmungen von Stas über das Kaliumchlorat.* Stas hat seine Bestimmungen durch die übliche Methode der Mittelzahlen verknüpft. Um die Metalle mit dem Sauerstoff in Beziehung zu setzen, macht Stas von der Dissociation der Chlorate, und zwar spez. des K-Chlorates Gebrauch, er hat diese Zers. achtmal auf trockenem u. auf feuchtem Wege ausgeführt. Die Resultate dieser Einzelbestimmungen findet man in den Arbeiten von Sebelin (Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte, Braunschweig, 1884), und von Ostwald, (Lehrbuch, 1. 31.), letzterer leitet daraus (für O = 16) KCl = 74,5902 ab mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0045. Wie Meyer und Seubert nimmt Ostwald die Summen des K-Chlorates, nämlich 487,6605 g und die entsprechende Summe des O (Verlust) 313,8175 g, aus beiden erhält man den erwähnten Wert 74,5902. In jedem Falle muſs man an den Beobachtungen Kritik üben, um zu sehen, ob nicht systematische Fehler vorliegen, ehe man irgend eine Rechnung anwendet. Diese Kritik zeigt nun, daſs die von Stas direkt erhaltenen Zahlen eine Funktion des Gewichtes des angewandten K-Chlorates sind, weshalb die Methode der Mittel in diesem Falle nicht anwendbar ist. Vf. zeigt an den Zahlen von Stas, daſs das Atomgewicht des O, auf trockenem Wege bestimmt, um so geringer wird, je mehr Chlorat angewandt ist, und daſs sich das bei den Bestimmungen auf nassem Wege gerade umgekehrt verhält. Das allgemeine Mittel O = 15,9806 der Bestimmungen von Stas, das einem Mittel von 100 g des angewandten Chlorats entspricht, hat gar keinen wissenschaftlichen Wert, und damit werden auch alle anderen Atomgewichte ungenau. Die einzige positive Thatsache, die aus den Bestimmungen von Stas hervorgeht, ist, daſs das Chloratverfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes des Sauerstoffes nicht angewandt werden kann. (Cr. **115**. 1074—79. [12/12.* 92.].) Sachsse.

Arthur Colefax, *Die Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Sulfit u. Thiosulfat.* Entgegen den Ausführungen von Spring (**92**. II. 29) stellt der Vf. fest, daſs weder aus den Natrium-, noch aus den Kaliumsalzen durch Einw. von Jod Trithionat entsteht; dasselbe bildet sich nur infolge einer sekundären Rk. zwischen Tetrathionat und Sulfit, welche vor sich geht, wenn das Jod langsam einwirkt; letzteres geschieht bei Anwendung von festem Jod. Wenn Jod auf eine Lsg. gleicher Moleküle Kalium- oder Natriumsulfit und -thiosulfat wirkt, oxydiert es das Sulfit nur wenig schneller, als es das Thiosulfat in Tetrathionat verwandelt. (JCh. **61**. 1083—88. u. ChN. **66**. 292. 9/12. 92.) Bodländer.

E. Léger, *Darstellung von Bromwasserstoff.* Die sämtlichen bekannten Methoden hierzu sind schwierig und umständlich, wenn es sich um Darstellung gröſserer MM. handelt. Die einfachste Methode, die Einw. von Schwefelsäure auf Bromkalium, läſst sich nicht anwenden, weil HBr reduzierend auf Schwefelsäure wirkt, u. so das Prod. mit Br u. SO_2 verunreinigt wird. Die Unters. dieser Rk. hat indes dem Vf. gezeigt, daſs man mit Hilfe einer besonderen Anordnung diesen Übelstand vermeiden oder wenigstens vermindern kann. Man bringt das Bromkalium in eine tubulierte Retorte und erhitzt auf 100° im Wasserbade. Sobald das Salz 100° erreicht hat, läſst man die

Schwefelsäure tropfenweise einfließen. Unter diesen Verhältnissen entgeht die sofort nach der Entstehung entweichende Bromwasserstoffsäure zum größten Teile der Einw. der Schwefelsäure. Man läßt nun das entweichende Gas zunächst durch eine Waschflasche hindurchgehen, die gesättigte wss. HBr-Lsg. mit viel überschüssigem Brom enthält, wodurch nach der Gleichung $SO_2 + 2Br + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HBr$ die schweflige Säure entfernt wird. Dann muß das Gas durch eine zweite Waschflasche, die gesättigte HBr-Lsg. mit rotem Phosphor enthält, wodurch das mitgerissene Brom gebunden wird.

Die Einw. von SO_2 auf Brom bei Ggw. einer gesättigten HBr-Lsg. bietet ein anderes Mittel zur Darst. von HBr. Läßt man selbst einen raschen Strom von SO_2 in ein Gemisch gleicher Volume Brom und gesättigter HBr-Lsg. gehen, so erhält man eine reichliche und regelmäßige HBr-Entw., die wie oben gereinigt wird. (Cr. **115**. 946—48. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

Giulio Tolomei, *Darstellung von Bromwasserstoffsäure.* Bringt man in ein galvanisches Element, das als negativen Pol Kohle enthält, statt der sonst üblichen Salpetersäure in die Thonzelle W., das soviel als möglich gelöstes Brom enthält, wozu man Koksstückchen hinzusetzt, um die Fl. mehr leitend zu machen, so wird beim Schluß der Kette das Br durch den entwickelten H in HBr umgewandelt. Befindet sich auf dem Boden der Thonzelle noch Brom, das das in der Lsg. verschwindende ersetzen kann, so geht die Bildung der HBr, weiter, und man erhält in nicht zu langer Zeit eine hinreichend konz. Lsg. von HBr. Bei Anwendung dieses Verfahrens zur Darst. größerer Mengen HBr kann man natürlich nicht ein gewöhnliches Element benutzen, sondern muß einen besonderen Apparat zusammenstellen, den Vf. beschreibt. (Or. **15**. 348—50. Oktober 1892.) SACHSSE.

Watson Smith, *Die Bildung von Stickoxydul und eine neue Methode für dessen Darstellung.* Über F. und den Zersetzungspunkt von Ammoniumnitrat liegen in der Litteratur Angaben vor, die sehr untereinander abweichen. Der Vf. fand durch Versuche, die im Paraffinbade angestellt wurden, daß das Salz bei 145° erweicht u. bei 160° schm. Bei etwa 170° beginnt unter schwachem Aufschäumen die Zers., aber erst bei 215° konnte etwas Stickoxydul über W. gesammelt werden. Ein Kochen ohne Entw. von N_2O, das PLEISCHL angiebt, konnte nicht beobachtet werden. Bei 240° begann die Zers. heftig zu werden und unter Wärmeentwickelung vor sich zu gehen, so daß das Thermometer schnell auf 300° stieg. Bei 240° wird also die Rk. exothermisch u. geht explosionsartig vor sich; die auf 215° erwärmte Substanz kühlt sich, wenn man die Wärmezufuhr aufhebt, unter weiterer langsamer Entw. von Stickoxydul, auf 180° ab.

Aus Salmiak und Kaliumnitrat entsteht beim Erhitzen ein chlorhaltiges Stickoxydul. Reines Stickoxydul läßt sich gewinnen, wenn man äquivalente Mengen festes Ammoniumsulfat mit Natriumnitrat erwärmt. Die Ausbeute an Stickoxydul beträgt etwa 86% der theoretischen, während aus Ammoniumnitrat die volle theoretische Ausbeute gewonnen wird. Trotzdem empfiehlt sich die erste Darstellungsart, weil die Rk. ruhig u. gefahrlos vor sich geht u. die Kosten des Rohmaterials 9—10 Pfund für die Tonne betragen, während die Tonne Ammoniumnitrat 40 Pfund kostet. (Es ist aber zu beachten, daß 1 Teil Ammoniumnitrat fast 1,9 Teilen des Gemisches äquivalent ist. Ref.) Das Ammoniumsulfat schm. bei 330°, Natriumnitrat bei 316°. Das Gemisch beider erweicht bei etwa 200° und ist bei 240° halbflüssig. Bei 230° beginnt die Gasentwickelung, ist bei 240° mäßig, bei 250° schnell. Entfernt man die Wärmequelle, so kühlt sich die M. auf 200° ab, und die Gasentwickelung hört bei dieser Temperatur auf. Da sich Ammoniumnitrat bei 240° explosionsartig zu zersetzen beginnt und bei 170—180° schon Gas entwickelt, kann man nicht annehmen, daß sich Ammoniumsulfalt und Natriumnitrat primär in Natriumsulfat und Ammonium-

nitrat umsetzt, und daſs dann letzteres Salz sich unter Bildung von Stickoxyd zers., sondern es muſs direkt die Rk. erfolgen:

$$2NaNO_3 + SO_4(NH_4)_2 = Na_2SO_4 + 4H_2O + 2N_2O,$$

wobei die aus dem Nitrat entweichenden Stickoxyde durch das NH_3 des Sulfats reduziert werden, wie ja auch andere reduzierende Substanzen NO u. N_2O_3 in N_2O verwandeln. Ebenso erhält man beim Erhitzen von Bleinitrat mit Ammoniumsulfat statt des aus reinem $Pb(NO_3)_2$ entweichenden NO_2 reines N_2O. Mit Ammoniumoxalat giebt Natriumnitrat kein Stickoxydul, wahrscheinlich weil sich Ammoniumoxalat bei einer niedrigeren Temperatur zers. als Natriumnitrat. Mit Ammoniumphosphat giebt Natriumnitrat nur schwache N_2O-Entw., und auch aus Bariumnitrat und Ammoniumsulfat war die Entw. eine langsame. (JSI. **11**. 867—68; London. Sektion. [7/11.* 92.].) Bodländer.

E. Divers u. **T. Haga**, *Imidosulfonate*. Durch eine Modifikation der von Frémy zur Darst. des Kaliumsalzes angewandten Methode haben die Vff. das Natriumsalz in besserer Ausbeute erhalten. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$2NaNO_2 + 3Na_2CO_3 + 8SO_2 = 2N(SO_3Na)_3 + Na_2S_2O_5 + 3CO_2,$$

wenn die entsprechenden Mengen Natriumnitrit und krystallisiertes Natriumcarbonat mit wenig W. in einem Kolben angerührt werden und ein rascher Strom von SO_2 durchgeleitet wird. Der Kolben wird geschüttelt und gegen Schluſs der Operation gekühlt. Wenn die Rk. annähernd neutral ist, wird der Gasstrom geschwächt und unterbrochen, sowie blaues Lackmoidpapier sich rötet. Die Lsg. enthält jetzt Natriumnitrilosulfonat und Natriummetasulfit, aber sehr schnell beginnt die Hydrolyse des Nitrilosulfonats, wobei Dinatriumimidosulfonat und saures Sulfat entstehen; letzteres zers. das Metasulfit unter Bildung von neutralem Sulfat und Entw. von SO_2. Da hierdurch die freie Säure gebunden wird, verhindert die Ggw. des Metasulfits die Umwandlung des Imidosulfonats in Amidosulfonat. Durch einen raschen Luftstrom wird die SO_2 verjagt, etwas Natriumcarbonat wird bis zur schwachalk. Rk. zugesetzt, und die Lsg. wird bei mäſsiger Temperatur eingedampft. Bei Abkühlung auf 0° scheidet sich die Hauptmenge des Natriumsulfats aus, und die Mutterlauge desselben giebt beim Einengen harte, glänzende Krystalle von fast reinem Dinatriumimidosulfonat, und aus der Mutterlauge davon werden abwechselnd Natriumsulfat und Imidosulfonat erhalten. Das Imidosulfonat kann aus der Lsg. in schwach alkal. w. W. durch Verdunstung in der Kälte umkrystallisiert werden; es bildet groſse rhombische Prismen der Zus. $HN(SO_3Na)_2.2H_2O$, reagiert schwachsauer gegen Lackmuspapier u. verliert das Krystallwasser nur sehr langsam im Vakuum.

Gleich dem Kaliumsalz wird Dinatriumimidosulfonat durch die meisten Reagenzien nicht gefällt; es giebt mit Natronlauge einen Nd. von *Trinatriumimidosulfonat*, und dasselbe Salz entsteht auch, wenn man das Dinatriumsalz mit Natriumcarbonat oder mit Natriumacetat eindampft. Kaliumchlorid fällt das Dikaliumimidosulfonat, NH_3 ein Natriumammoniumsalz und aus sehr konz. Lsgg. auch ein Triammoniumimidosulfonat. In Ggw. anderer Natriumsalze aber, z. B. von $NaNO_3$ oder NaCl, fällt NH_3 Trinatriumimidosulfonat, während NH_4NO_3 oder NH_4Cl in Lsg. geht. Barytwasser giebt einen Nd. von Bariumnatriumimidosulfonat.

Trinatriumimidosulfonat, $NaN(SO_3Na)_2 + 12H_2O$, krystallisiert in dünnen Tafeln, ist wl. in k., ll. in h. W. Es ist sehr beständig, seine Lsg. reagiert alkalisch und läſst beim Neutralisieren mit H_2SO_4 das Dinatriumsalz auskrystallisieren. Im Vakuum verlieren die Krystalle nur 11 Mol. W., das zwölfte wird erst beim Erwärmen verjagt. Durch Fällung können aus den Lsgg. des Trinatriumsalzes einfache Salze entsprechender Zus. u. Doppelsalze gewonnen werden; vermittels des sauren Bariumsalzes, des basischen Bleisalzes oder des Silbersalzes können auch die Imidosulfonate des Ammoniums dargestellt werden.

Das Diammoniumimidosulfonat ist nicht mit Rose's Parasulfatammon identisch, wohl aber ist dies eine Verb., die das wasserfreie Diammoniumsalz mit NH_3-Gas bildet, das Triammoniumimidosulfonat. Auf nassem Wege wird ein mit einem Mol. W. krystallisierendes Triammoniumimidosulfonat erhalten, das mit dem Trikaliumsalz isomorph ist. *Bariumimidosulfonat* wird als voluminöse M. von mikroskopischen faserigen Krystallen erhalten. Das saure Bariumsalz, sowie die Doppelsalze von Barium mit Ammonium, Natrium und Kalium sind sämtlich krystallinisch. Das Doppelsalz von *Calcium* und Natrium bildet sternförmig gruppierte dicke, oft sehr glänzende Säulen. *Blei* bildet ein sll., unbeständiges, saures Salz, ein prismatisches Salz der Formel $(HOPb)_3N(SO_3)_2$, u. ein Tetrasalz, $HO(HOPb)_4N(SO_3)_2$, welche beide unl. sind. Doppelsalze des Bleies wurden nicht erhalten. Bei der Rk. des Trinatriumsalzes mit Silbersalz entstehen hintereinander drei *Silbersalze*. $AgNa_2N(SO_3)_2$ bildet hellgelbe, faserige Krystalle, $Ag_2NaN(SO_3)_2$ scheidet sich in sandigen, kleinen, hexagonalen Krystallen aus, u. $Ag_3N(SO_3)_2$ giebt einen weifsen, kreidigen Nd. Folgende *Quecksilbersalze* wurden dargestellt: $Hg<\frac{N(SO_3Na)_2}{N(SO_3Na)_2}$, $Hg<\frac{N(SO_3Na)_2}{O(SO_3HgO)_2}$: Hg und $HN(SO_3HgO)_2$: Hg. Ein einfaches Merkuri- oder Merkurosalz konnte nicht erhalten werden, und auch Berglund's Annahme der Existenz einer besonders beständigen Quecksilberimidosulfonsäure ist nicht richtig, da zwar Quecksilberdikaliumimidosulfonat sein Kalium leicht gegen Barium und andere Metalle, nicht aber gegen Wasserstoff austauscht, sondern bei Behandlung mit HNO_3 das Quecksilber abgiebt und das Kalium zurückhält.

Diammoniumimidosulfonat u. das Dikaliumsalz bilden Doppelsalze mit Natriumnitrat. Die Existenz dieser Verbb. und des Pentahydroxytetrableisalzes, sowie die festere Bindung eines Mol. W. durch das Trinatriumsalz scheinen dafür zu sprechen, dafs der Stickstoff in dem Imidosulfonate auch fünfwertig werden kann, so dafs die Verbb. die Konstitution $\frac{H}{NO_3}>N<\frac{(SO_3Am)_2}{Na}$ und $HO.N<\frac{(SO_3PbOH)_2}{(PbOH)_2}$ besitzen. Diammoniumimidosulfonat schm. u. sd. bei 357° u. kondensiert sich gröfsenteils unverändert aus den Dämpfen; selbst heftiges, einstündiges Kochen hat bei Ausschlufs von W. nur geringen Einfluſs. Das Dikaliumsalz wird erst bei der Schmelztemperatur des Glases in Kaliumsulfat, NH_3, SO_2 und N_2 zers., und ähnlich verhält sich das sorgfältig getrocknete Dinatriumsalz. Das Trinatriumsalz giebt bei derselben hohen Temperatur Natriumsulfat, Schwefel und Stickstoff. Blei-, Silber- und Quecksilbersalze werden bei hoher Temperatur etwas leichter angegriffen, und hierbei entstehen metallisches Silber und Quecksilber und deren Sulfide, vom Bleisalz das Sulfid und das Sulfit. Das Bariumsalz zers. sich mit Explosion.

Werden die wasserfreien Imidosulfonate des Kaliums oder Natriums oder deren Doppelsalze an freier Luft auf 130° erwärmt, so werden sie durch die atmosphärische Feuchtigkeit hydrolysiert und nehmen an Gewicht zu. Die Amidosulfonate geben unter diesen Bedingungen NH_3 ab und gehen in Imidosulfonate über. — Zu der früheren Unters. über die Zers. der *Oxyamidosulfonate* durch Kali (**90**. I. 107) bemerken die Vff., dafs Raschig seine, den Vff. entgegengesetzte Ansicht (**88**. 246) nunmehr zurückgezogen hat. (JCh. **61**. 943—89 und ChN. **66**. 290—91. 9/12. 92.)

Bodländer.

S. U. Pickering, *Die Isolierung von zwei vorausgesagten Hydraten der Salpetersäure.* Aus den Lösungswärmen der HNO_3 liefs sich ein Knick der Kurve bei dem Trihydrat feststellen; die von Kolb angegebenen Werte von D. der Salpetersäuren verschiedener Konzentratiou führen auf ein Trihydrat u. ein Monohydrat. Nur diese beiden Hydrate konnten vom Vf. krystallisiert erhalten werden. F. des Trihydrats ist −18,2°, des Monohydrats −36,8°. Zufügen von W. oder HNO_3 erniedrigt F. beider Hydrate. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 297. 16/12. 92.) Bodländer.

A. Ditte und **R. Metzner**, *Einwirkung von Antimon auf Chlorwasserstoff.* Die Frage, ob das Antimon von HCl angegriffen wird, wird in den Lehrbüchern verschieden beantwortet. Vff. weisen nach, dafs der Angriff bei keiner Konzentration stattfindet, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Siedehitze. Die Berechnung des Wärmewertes der Rk. kann aus Mangel an Unterlagen nicht vorgenommen werden, namentlich fehlen dieselben in Bezug auf die Bildung des gelösten Chlorhydrats des Antimonchlorids. Mit wasserfreier HCl wäre die Rk. folgende:

$$Sb + 3HCl = SbCl_3 + 3H = 91{,}4 - 3.22{,}0 = +25{,}4.$$

Sie entwickelt also ungefähr 8,5 Cal. auf ein Atom Chlor. Trotz dieser Widerstandsfähigkeit des Antimons findet man aber häufig, dafs sich auch reines Antimon nicht unbeträchtlich in der Säure gelöst hat. Es beruht dies auf einer anderen Rk., bei der sich Sauerstoff einmischt, dessen Ggw. schwierig abzuhalten ist. Diese Rk. ist exothermischer als die vorige:

$$2Sb + 3O + 6HCl\,Gas = 2SbCl_3\ fest + 3H_2O\,Gas = 2.91{,}4 + 3.58{,}2 - 6.22{,}0 = +225{,}8.$$

Denn sie entwickelt ungefähr +37,6 Cal. auf 1 Mol. HCl. In Lsg. erfolgt die Rk. schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn also die angewandte Salzsäure etwas Luft gelöst enthält, so ist diese die Veranlassung zur Lsg. einer entsprechenden Menge Metall ohne Entwicklung von H. Hierauf beruht das Verschwinden eines Antimonfleckes, wenn man ihn mit konz. Salzsäure befeuchtet. Dies tritt aber nicht ein, wenn man den Fleck mit einer etwas dickeren Schicht von luftfreier HCl bedeckt, wodurch wenigstens eine Zeit lang der Zutritt des O zum Metall verhindert wird. Ein Arsenikfleck verhält sich ähnlich, verschwindet aber weniger schnell, und in der That ist die Rk.:

$$2As + 3O + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O = +181{,}4\ Cal.$$

weniger exothermisch als die gleiche Rk. mit Antimon.

Fein verteiltes Antimon oxydiert sich auch, selbst in der Kälte, bei Berührung mit Luft und bedeckt sich mit weifsen Nadeln von Antimonoxyd. Die Oxydation erfolgt auch in k. oder h. lufthaltigem W., und wenn man reines Antimon mit destilliertem W. auswäscht, so findet man immer in der Fl. Oxyd. Kocht man verteiltes Antimon mit W., so setzt dieses nach dem Filtrieren und Abkühlen Nadeln des Oxyds ab. Die Oxydationswärme des Antimons (+55,8 Cal.) erklärt die Leichtigkeit, mit welcher diese Rk. stattfindet. (Cr. **115**. 936—39. [28/11*.] 92.) Sachsse.

A. Leduc, *Spezifisches Gewicht des Kohlenoxyds und Atomgewicht des Kohlenstoffes.* Vf. hat mit Hilfe eines schon früher (**91**. II. 413) von ihm zu ähnlichen Bestimmungen benutzten Apparates das D. des CO übereinstimmend mit anderweiten Angaben zu 0,96702 gefunden. Man kann die Zus. des CO und folglich das Atomgewicht des Kohlenstoffes berechnen, wenn man annimmt, dafs dieses Gas bei 0° dasselbe Molekularvolum wie der Sauerstoff hat. In Wirklichkeit ist das CO etwas schwieriger zu verflüssigen als der O, und folglich mufs sein Molekularvolum etwas gröfser sein als das des Sauerstoffes. Aber die hieraus hervorgehenden Unterschiede sind wahrscheinlich sehr klein und liegen vielleicht innerhalb der Versuchsfehler. Unter der Annahme von 15,88 für das Atomgewicht des O, das aus früheren Messungen folgt, hat man für das Molekulargewicht von CO:

$$2 \times 15{,}88 \times \frac{0{,}967\,02}{1{,}105\,03} = 27{,}793,$$

woraus das Atomgewicht des C = 11,913 folgt. Diese Zahl steht so genau wie möglich mit den Zahlen im Einklange, die van der Plaat und Friedel aus der Syn-

these der Kohlensäure abgeleitet haben. Beide Gelehrte geben (O = 16) 12,005 und 12,007, das auf 15,88 bezogen zu 11,915 u. 11,917 wird.

Es ist nicht unmöglich, obgleich wenig wahrscheinlich, daſs bei den vorliegenden Verss. Spuren von CO_2 das CO verunreinigt haben, wodurch das Atomgewicht des Kohlenstoffes erhöht würde. Nimmt man aber die Zahlen, wie sie von den Verss. gegeben werden, so ist das Verhältnis der Molekularvolume des CO und O wie $\frac{27{,}796}{27{,}793} = 1{,}0001$. Nach früheren Verss. des Vfs. ist das Verhältnis zwischen den Molekularvolumen von H u. O nahe 1,002.

Es kann kein Zweifel bestehen, daſs das D. des Sauerstoffes 1,1050 ist. Wollte man die REGNAULT'sche Zahl 1,105 63 gelten lassen, so erhielte man 11,897 für das Atomgewicht des Kohlenstoffes. Diese Zahl ist zu weit von allen sonst erhaltenen entfernt, um in Betracht kommen zu können. Für das Sumpfgas berechnet sich das D. aus dem Molekulargewicht nach der Formel:

$$\frac{15{,}916 \times 1{,}105\,03}{2 \times 15{,}88} = 0{,}553\,76.$$

Beachtet man, daſs das Sumpfgas leichter zu verflüssigen ist als der O, so kommt man zur Annahme von 0,554, die bedeutend niedriger ist als die gewöhnlich angenommene Zahl (0,558—0,559). Wahrscheinlich hat man nie mit reinem Sumpfgas gearbeitet, das höhere D., das man gefunden, erklärt sich aus der Gegenwart von anderen KW-stoffen, die sämtlich dichter sind als das Sumpfgas. (Cr. **115**. 1072 bis 1074. [12/12.*] 92.) SACHSSE.

A. Besson, *Kohlenstoffchlorojodid.* Vf. hat die Einw. von Jodaluminium auf das Chlorid CCl_4 untersucht, wodurch GUSTAVSON schon das Jodid CJ_4 erhalten hat. Vf. hat indes für einen groſsen Überschuſs des Chlorids CCl_4 bei der Rk. Sorge getragen. Man setzt zu demselben das gleiche Gewicht Schwefelkohlenstoff, um die Rk. zu mäſsigen, bringt auf 0° und wirft das Jodaluminium in kleinen Mengen hinein, wobei man den Zutritt von Luft vermeidet. Man läſst so die Rk. sich langsam vollziehen und trennt nach 1—2 Tagen die durch Jod stark gefärbte Fl. von dem Nd., behandelt sie mit einer verd. Alkalilsg., trocknet u. fraktioniert. Sobald der Schwefelkohlenstoff und das unveränderte Chlorid abdestilliert sind, steigt der K. rasch auf 142°, und man erhält eine durch Jod stark gefärbte Fl., die man wieder durch verd. Alkalilsg. entfärbt und schlieſslich durch Dest. im Vakuum reinigt. Die erhaltene gelbliche Fl. hat die Zus. CCl_3J, sie wird in der Kälte fest und schm. dann bei —19°. D_{17}. 2,36, K. 142°, wobei teilweise Zers. nach $2(CCl_3J) = C_2Cl_6 + J_2$ stattfindet. Im Vakuum tritt keine wahrnehmbare Zers. ein. Der Geruch ist aromatisch, die Dämpfe reizen zu Thränen. An der Luft scheidet die Flüssigkeit Jod ab und nimmt einen starken Geruch nach Kohlenstoffoxychlorid an. Selbst in einem inaktiven Gase erfolgt Freiwerden von Jod und Bildung von Sesquichlorid, das Licht begünstigt diese Zersetzung, die nach einiger Zeit aufzuhören scheint, Gegenwart von Quecksilber bewirkt, daſs die Zersetzung in wenigen Stunden vollständig ist. (Cr. **115**. 1078—79. [12/12.* 92.].) SACHSSE.

G. Carrara, *Molekulargewicht und Brechungsvermögen des Wasserstoffsuperoxyds.* (Gz. **22**. II. 341—49. — C. **92**. II. 505.) ARENDT.

Henri Moissan, *Einwirkung hoher Temperaturen auf Metalloxyde.* Vf. beschreibt in dieser Abhdlg. noch einige weitere Beobachtungen, die er mit einem in einem späteren Ref. zu beschreibenden App. hat machen können. Unterwirft man *Kalk* der Wirkung des elektrischen Bogens, der von einer Maschine von 50 Volt und 25 Ampère erzeugt wird, so bedeckt sich die M. mit glänzenden, weiſsen Krystallen von CaO, die

man übrigens auch im heifsen Teile des Knallgasgebläses erzeugen kann. Wendet man statt des reinen Kalks gewöhnlichen Kalk an, der das Material für den Ofen selbst bildet, so erhält man ebenfalls schöne Krystalle, die 97,3% CaO neben Spuren von Al_2O_3, SiO_2 und Fe_2O_3 enthalten. Obwohl der Kalk reich an Thonerde und gelb durch Eisen war, waren doch die erhaltenen Krystalle ganz farblos. Sie sind analog mit denen, die MEUNIER und LEVALLOIS in einem Kalkofen gefunden haben. Operiert man mit einem stärkeren Bogen (50 Volt, 100 Ampère), so wird die Krystallisation reichlicher und schneller, zu der vollständigen Schmelzung und krystallinischen Wiedererstarrung der ganzen M. gelangt man aber erst mit einem Bogen von 350 Ampère und 70 Volt. Unter diesen Verhältnissen vertieft sich die innere Höhlung des Ofens mehr und mehr, die Steine aus gebranntem Kalk schweifsen zusammen, und der Vers. endigt mit der Schmelzung des ganzen Ofens. Der reine, von Si, Al und Mg freie Kalk schm. ebenso rasch.

Strontian und *Baryt* verhalten sich ähnlich wie Kalk. *Magnesia* krystallisiert schwieriger als Kalk, giebt bei 2500° durchsichtige Krystalle und endlich (360 Ampère, 70 Volt) eine geschmolzene, durchsichtige M.

Thonerde. Man bringt dieselbe in einem Kohlentiegel in den Kalkofen. Gegen 2250° schm. und krystallisiert dieselbe leicht. Setzt man eine kleine Menge Cr_2O_3 zu, so erhält man rote Rubinkrystalle, die indes weniger schön als die von FREMY und VERNEUIL dargestellten sind. Bei verstärkter Wirkung des Bogens (75 Ampère und 25 Volt) schm. die Thonerde nicht allein, sondern verflüchtigt sich auch, u. man findet in dem Tiegel nichts wieder. *Chromoxyd* giebt beim Erhitzen (30 Ampère u. 55 Volt) eine schwarze geschmolzene Masse, bedeckt mit schwarzen Krystallen von Cr_2O_3. *Mangandioxyd* wird flüssig, entwickelt unter Schäumen O und giebt flüssiges MnO, das sich in den Kalk einsaugt. *Eisenoxyd* schm. ebenfalls rasch, entwickelt O und wird zu Fe_3O_4. *Nickeloxydul* schm. zu einer Masse, die nach dem Abkühlen mit grünen, durchsichtigen Krystallen bedeckt ist. *Kobaltoxydul* giebt rötliche Krystalle.

Titansäure giebt (50 Volt, 25 Ampère) schöne, schwarze, prismatische Krystalle, die das Aussehen und die Zus. des Titanmonoxyds haben. Durch einen stärkeren Strom (45 Volt, 100 Ampère) schm. dieses Monoxyd zunächst, zers. und verflüchtigt sich, *Kupferoxyd* wird bei 2500° vollständig zers. und giebt metallisches Kupfer, sowie eine krystallisierte Verb. von CaO und CuO. *Zinkoxyd* verflüchtigt sich in einigen Augenblicken. (Cr. **115**. 1034—36. [12/12.* 92.].) SACHSSE.

Prud'homme, *Die Fabrikation des Natriumsuperoxyds.* Das als Bleichmittel neuerdings in Aufnahme gekommene Natriumsuperoxyd wird nicht, wie früher (**92**. II. 349) fälschlich angegeben, von der Firma E. DE HAËN, sondern von H.-Y. CASTNER „the Aluminium Company limited" in London fabriziert und für den Kontinent von KÖNIGSWARTER u. EBELL in Linden-Hannover vertrieben. Es wird dargestellt durch Oxydation von metall. Natrium. Die Hauptschwierigkeit war, ein geeignetes Tiegelmaterial zu finden, welches von dem Natrium nicht zu sehr angegriffen wurde u. keine später nachteiligen Beimengungen in das Na_2O_2 brachte. Als solches bewährte sich einzig Aluminium. Die in dem englischen Patent vom 17. Aug. 1892 niedergelegte Fabrikationsmethode ist folgende. In einem Flammenofen liegt, durch ein Gewölbe vor der direkten Flamme geschützt und nur von den heifsen Verbrennungsgasen umspült, ein langes, ziemlich weites, eisernes Rohr, in welches an einem Ende Luft eingeführt wird. Das Rohr wird auf etwa 300° geheizt, und in dasselbe, dem Luftstrom entgegen, kleine, mit Natrium beschickte Wägelchen geschoben. In dem Mafse, als dieselben sich der Eintrittstelle der gut getrockneten und von CO_2 befreiten Luft nähern, vollendet sich die Oxydation. Die fertig oxydierten Chargen werden dann durch geeignete Vorrichtungen entfernt, während von hinten neue Wagen mit frischer

Beschickung nachgeschoben werden. Das Verf. gestaltet sich so zu einem kontinuierlichen. Wesentlich ist, daſs die Oxydation allmählich und bei einer 300° nicht erheblich überschreitenden Temperatur vor sich geht. (Msc. [4.] **6**. II. 869—70. Dezember 1892.) MUHLERT.

A. Angeli und **G. Böris**, *Einfluſs der elektrolytischen Dissociation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässeriger Lösung.* (Gz. **22**. II. 349—51. — C. **92**. II. 506.) ARENDT.

H. Le Chatelier, *Schmelzung des kohlensauren Kalkes.* Die Substanz wurde in einem Stahlrohre zwischen zwei Stempeln von demselben Metall mit einem Drucke, der 1000 kg pro Quadratzentimeter überstieg, zusammengepreſst. Die Erhitzung erfolgte durch eine eingesenkte Platinspirale, die durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht wurde. Die Schmelzung erfolgte immer ohne jede Schwierigkeit, sowohl im Innern der Spirale als auſsen in einer Zone, von einer gewissen Stärke. Die geschmolzene Partie, die durchscheinend geworden war, war durch eine scharfe Grenzlinie von dem durch den Druck nur zusammengepreſsten Teile getrennt, der mattweiſs war. (Cr. **115**. 817—20. [14/11.* 92.].) SACHSSE.

A. Joannis, *Schmelzung des kohlensauren Kalkes.* Die Mitteilung von LE CHATELIER (s. vorst. Ref.) veranlaſst den Vf., auch seinerseits über denselben Gegenstand einige Resultate zu veröffentlichen. Bei den Verss. von LE CHATELIER fand ein Druck statt, der 1000 kg pro Quadratzentimeter erreichte. Dieser Druck ist nun einerseits nötig, um die Zers. des kohlensauren Kalkes während des Versuches zu verhindern, andererseits wirkt er aber auch rein mechanisch, indem er nach einem allgemeinen Gesetze den F. des Carbonats erniedrigt, so daſs dasselbe unter leichter erreichbaren Verhältnissen der Temperatur und der Dissociationsspannung geschmolzen werden kann. Die Absicht des Vfs. war, die Temperatur und den Druck, wo das Carbonat geschm. werden kann, ohne Mithilfe eines mechan. Drucks zu erreichen. Der angewandte App. bestand aus einem groſsen Platingefäſs, an das ein Rohr von demselben Metalle angelötet war. Das Gefäſs enthielt kohlensauren Kalk u. stand mit einem Manometer für komprimierte Luft in Verb., es befand sich in einem eisernen Rohre, das ebenfalls Carbonat enthielt, der ringförmige Raum zwischen beiden Gefäſsen stand mit einem Manometer in Verb., u. ein Hahn gestattete, nach Willkür die in dem eisernen Gefäſse entwickelten Gase entweichen zu lassen. Die Vorrichtung hatte den Zweck, den Druck im Innern des Platingefäſses und auſsen möglichst gleich zu halten. Vf. beschreibt nun seine Verss., die zum Teil erfolglos waren. Bei zwei Verss. konnte indes Kreide $^1/_4$ Stunde lang auf einer Temperatur erhalten werden, die über dem F. des Goldes lag, und wobei der Druck sich in der Nähe von 15 Atmosphären hielt. Bei beiden Verss. verwandelte sich die Kreide in eine M. ungefähr von der Härte des Marmors mit einem körnigen Bruche, wie Zucker, aber kleinkörniger als beim Marmor an den Kanten durchscheinend. Die Substanz konnte in dünne Plättchen geschliffen werden. (Cr. **115**. 934—36. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

H. Le Chatelier, *Schmelzung des kohlensauren Kalkes* (s. o.) Vf. teilt weitere Verss. mit, bei denen die Wirkung eines hohen Druckes vermieden wurde. Gefällter kohlensaurer Kalk wurde in ein Stahlrohr gebracht, das inwendig vernickelt war, wodurch sich die Reduktion der CO_2 durch das Metall fast vollständig vermeiden läſst. In dieser Röhre wurde das Carbonat eine Stunde lang auf 1020° erhitzt. Man erhielt darauf eine zusammengeballte M. von der Härte der Kreide, die vollständig krystallinisch war. Die Zusammenballung und Zusammenziehung der ganzen M. zeigte, daſs Schmelzung stattgefunden hatte, aber diese Schmelzung war nur breiig gewesen, weil die M. ihre ursprüngliche Form behalten hatte. In den Schmelzversuchen unter starkem Drucke war die Schmelzung auch nur breiig geblieben, denn in die M. eingetauchte Goldstückchen waren nicht zu Boden gesunken. Der Vers.

zeigt nach der Meinung des Vfs., dafs Schmelzung und Krystallisation des gefällten Carbonats durch die Temperatur allein ohne Mitwirkung eines hohen Druckes erfolgen kann. Ein wesentliches Erfordernis bei diesen Schmelzversuchen ist, dafs man schnell auf die zum Schmelzen notwendige Temperatur bringt, und Vf. hat daher seine Röhren immer erst in den Ofen gebracht, nachdem derselbe bereits auf die gewünschte Temperatur erhitzt war. [Vgl. GUSTAV ROSE's erfolgreiche Verss. aus dem Jahre 1862 über die *„Darstellung von künstlichem Marmor durch Schmelzung von kohlensaurem Kalk*, **63.** 695. D. Ref.] (Cr. **115.** 1009—11. [5/12.* 92.].) SACHSSE.

J. Klaudy, *Über das Verhalten des Aluminiums zu Quecksilbersalzen.* Bringt man Al in wss. $HgCl_2$-Lsg., so entsteht Al-Amalgam, das sich mit W. wieder zers., während sich das Cl mit Al zu $AlCl_3$ verbindet. Fügt man Al zu einer konz. alkoh. $HgCl_2$-Lsg., so tritt eine sehr energische Rk. in 2 Phasen ein: zunächst scheidet sich Hg auf Al ab, während Al langsam in Lsg. geht; die Rk. wird immer lebhafter u., indem sich die Fl. vom Metalle aus erwärmt, gerät der A. in heftiges Kochen. Beim Abkühlen nach vollendeter Rk. entweicht eine kleine Menge Gas, vermutlich H. Eine C_2H_5Cl-Entw. wurde nicht beobachtet. Gegen Ende der Rk. wird erst A. zers., während sich das überschüssige Al zu basischem Chlorid auflöst. In dem zuerst gebildeten Amalgam waren auf 1 Tl. Hg 36,1 Tle Al vorhanden. Andere Hg^{II}-Salze wirken ähnlich wie $HgCl_2$ auf Al. Die Amalgamierung durch nascierendes Hg gelingt auch in wss., Chlf.-, Aldehyd-, Methylalkohollsg. Das Amalgam hat grofse Verwandtschaft zum O: es erwärmt sich schon an der Luft schnell auf 80°; es zerlegt W. unter H-Entw., reduziert $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, Ferridcyankalium, Indigo, Nitrobenzol (in alkal. Lsg.), scheidet noch weit elektropositivere Metalle aus Lsgg. ab. Säuren l. das Amalgam leicht auf, ebenso NaOH und KOH. Absol. A. wird nicht zers., wohl aber sehr wenig verd. A.; KW-stoffe bleiben unverändert. (Mitt. d. k. k. Techn. Gew.-Mus. 1892. 217; RPha. **3.** 89.) HEFELMANN.

Em. Placet, *Darstellung von Chrom durch Elektrolyse.* Zu einer wss. Lsg. von Chromalaun setzt man ein Alkalisulfat und eine kleine Menge Schwefelsäure oder eine andere Säure. Diese Lsg. wird elektrolysiert. Am negativen Pole setzt sich das Chrom ab. Das Metall ist sehr hart und hat einen bläulich weifsen Glanz, es widersteht atmosphärischen Einflüssen vollständig und wird von konz. Schwefelsäure, Salpetersäure und Kalilauge nicht angegriffen. Entsteht der elektrolytische Nd. unter gewissen Verhältnissen, so kann man sogar Krystallgruppen von Chrom erhalten, die nach ihrer Form an Fichtenzweige erinnern. Das Metall kann zahlreiche Legierungen bilden. Vf. führt auch an, dafs er erfolgreiche Verss. zur Verchromung gemacht hat, d. h. zum Überziehen anderer Metallflächen mit Chrom auf elektrolytischem Wege. (Cr. **115.** 945. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

G. Marchetti, *Kryoskopisches Verhalten der wässerigen Lösungen des violetten und grünen Chromchlorids.* (Gz. **22.** II. 375—79. — C. **92.** II. 33.) ARENDT.

C. Poulenc, *Eisenfluoride.* I. *Eisenfluorür*, FeF_2. Man stellt dasselbe durch Einw. von gasförmigem HF auf metallisches Eisen oder auf wasserfreies Eisenchlorür dar, wobei Anwesenheit von Luft oder von Wasserdampf sorgfältig vermieden werden mufs. Das Fluorür bildet glänzende, klinorhombische Prismen, D. 4,09. II. *Eisensesquifluorid*, Fe_2F_6. Zur Darst. desselben läfst man HF einwirken auf das wasserfreie, amorphe Ferrifluorid oder auf Eisensesquioxyd und wasserhaltiges Ferrifluorid oder endlich auf Eisensesquichlorid. Das amorphe Ferrifluorid kann man in der vom Vf. früher (**92.** II. 205) mitgeteilten Weise darstellen, indem man wasserhaltiges Ferrifluorid in geschmolzenes Fluorammonium wirft. Es erfolgt durch das Entweichen des W. ein lebhaftes Aufbrausen, u. es bildet sich das von WAGNER (B. **19.** 896) beschriebene Ammoniakdoppelsalz, bei dessen Erhitzung in einem inaktiven Gase

das amorphe, wasserfreie Ferrifluorid zurückbleibt. Beim Erhitzen desselben im HF-Strome auf 1000° bildet sich das krystallisierte Fluorid, das sich, ohne zu schm., teilweise verflüchtigt. Manchmal wird es von gelben Prismen begleitet, die ein Oxyfluorid zu sein scheinen. Das Ferrifluorid bildet kleine, grünliche, durchsichtige, das Licht stark brechende Krystalle, D. 3,87. (Cr. **115**. 941—44. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

J. M. van Bemmelen und **E. A. Klobbie**, *Über das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystallin. Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit u. das Natriumferrit.* Für das kolloidale Eisenoxyd hat VAN BEMMELEN früher (**88**. 256) nachgewiesen, daſs es keine konstante Zus. besitzt. Eine Prüfung der von verschiedenen Forschern als krystallisiert beschriebenen Hydroxyde des Eisens ergab, daſs aus Eisenoxydgallerte durch Ausfrieren, aus Nitroprussidnatrium durch verd. Kalilauge und aus Kalium- resp. Ammoniumnitrosoferrosulfür durch Kalilauge kein krystallisiertes Eisenhydroxyd ausgeschieden wird, sondern nur eine amorphe, nicht homogene und unbestimmte Verb. von Eisenoxyd mit W. Erhitzt man Eisenoxyd mit konz. Kali- oder Natronlauge, so l. es sich zum Teil und wird bei fortgesetztem Erhitzen krystallinisch. In Kalilauge bilden sich dabei Platten von quadratischem Umriſs, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören; bei höherer Temperatur verwandeln sich diese Krystalle in reguläre Oktaeder, welche ausschlieſslich beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Kaliumcarbonat und Chlorkalium gebildet werden. Die Krystalle haben die Zus. $Fe_2O_3.K_2O$, und sie werden durch W. unter Beibehaltung der äuſseren Form und Übergang in ein trübes, amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd unbeständiger Zus. zersetzt. Daſs keine feste Verbindung vorliegt, ergiebt sich namentlich daraus, daſs der Dampfdruck und der Wassergehalt kontinuierlich bei Temperaturänderung wechseln, und daſs letzterer von der Menge des Wasserdampfes in der Luft abhängt.

Beim Kochen von Eisenoxyd mit konz. Natronlauge bilden sich grünliche, wahrscheinlich quadratische Säulen, von denen sich häufig je zwei durchkreuzen. Bei fortgesetztem Erhitzen wandeln sich diese Krystalle in hexagonale Platten oder Stäbchen, rhomboedrische und kugelförmige Krystalle oder lange Nadeln um, und diese entstehen auch beim Schmelzen von Fe_2O_3 mit Na_2CO_3 oder NaCl. Sowohl die bei niederer als die bei höherer Konzentration entstandenen Krystalle haben die Zus. $Fe_2O_3.Na_2O$. Die ersteren werden durch W. leicht unter Trübung und Bildung lockerer Pseudomorphosen zersetzt; die letzteren dagegen tauschen zwar gleichfalls W. gegen Na_2O ein, behalten aber dabei nicht nur die Form, sondern auch die Durchsichtigkeit und die optischen Eigenschaften. Sie sind nicht hygroskopisch und behalten auch im trockenen Raume bei 15° konstant die Zus. $Fe_2O_3.H_2O$. Es ergiebt sich daraus, daſs ein wahres *Monohydrat des Eisens* vorliegt. Dasselbe unterscheidet sich von dem Goethit wesentlich dadurch, daſs es schon unter 100° anfängt, W. zu verlieren u. sich zu modifizieren. Der Goethit dagegen erleidet unterhalb 300° keinen Wasserverlust und giebt bei 300° sein Hydratwasser fast ganz mit konstanter Geschwindigkeit ab.

ROUSSEAU will beim Erhitzen von amorphem, wasserhaltigem Eisenoxyd mit geschmolzenem Kali oder Natron Krystalle von $Fe_2O_3.H_2O$ erhalten haben. Da aber zur Isolierung dieser Krystalle meist W. angewandt wurde, so hat dieses die Krystalle des beim Schmelzen entstandenen Alkaliferrits zersetzt u. ein pseudokrystallinisches, amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd gebildet. Wenn dieselben Krystalle auch beim Aufnehmen der Schmelzen mit Glycerin und absolutem A. entstehen, so ist zu beachten, daſs das Na_2O des Ferrits mit A. oder Glycerin Alkoholate bilden u. dabei W. abscheiden kann, welches von dem Eisenoxyd gebunden wird. (Jpr. [2.] **46**. 497 bis 529. Leyden. 10/12. 92.) BODLÄNDER.

G. Bertrand, *Zinkate der alkalischen Erden.* Man erhält die *Kalkverbindung* leicht, wenn man eine gesättigte ammoniakalische Zinkoxydlsg. in eine groſse Menge

Kalkwasser gießt, den anfangs entstehenden flockigen Nd. in Ammoniak auflöst und die Lsg. über Schwefelsäure sich selbst überläßt. Das Calciumzinkat scheidet sich in isolierten, das Licht stark brechenden Krystallen ab, die Diamantglanz haben. Dieser verschwindet indes rasch an der Luft, da die Krystalle CO_2 absorbieren. Zus.: $Zn_2CaH_2O_4.4H_2O$. Das W. entweicht bei 125° noch nicht, beim Glühen verwandelt sich die Verb. in ein Gemisch von ZnO und CaO. Zur Darst. der *Strontianverbindung* muß man etwas anders verfahren. Man l. 150 g Strontianhydrat in 1,5 l h. W. und setzt dazu eine Lsg. von 100 g Zinksulfat in 500 ccm 10%ig. Ammoniak. Nach 24-stündigem Absetzen filtriert man das Strontiansulfat ab und überläßt die mit Strontian gesättigte Fl. über Schwefelsäure der Ruhe. Es scheiden sich dabei Krystalle von Strontian, Zinkoxydhydrat und Strontiumzinkat ab, die man durch Auslesen trennen muß. In ähnlicher Weise stellt man auch die *Bariumverbindung* dar. Die Zus. ist $Zn_2BaH_2O_4.7H_2O$, bezw. $Zn_2SrH_2O_4.7H_2O$. (Cr. **115**. 939—41. [28/11.* 92.].) SACHSSE.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Isolierung einer Verbindung von Gold und Kadmium.* (ChN. **66**. 289. — C. **92**. II. 1063.) BODLÄNDER.

M. Carey Lea, *Notizen über Silber.* Wird fein verteiltes, gewöhnliches Silber, wie es durch Reduktion des Nitrats durch Milchzucker in alkal. Lsg. gewonnen wird, mit wss. NH_3 bei Luftzutritt behandelt, so geht Silber in Lsg. Bei Ausschluß von Luft l. sich kein Silber in NH_3. Verd. H_2SO_4 l. schon in der Kälte geringe Mengen fein verteilten Silbers auf, verd. HNO_3 nur Spuren, HCl u. Essigsäure l. kein Silber. Eine Lsg. von Cuprinitrat wird durch fein verteiltes Silber nicht reduziert, eine Lsg. von Cuprichlorid dagegen sehr leicht unter Bildung des purpurfarbenen Photochlorids. Metallisches Quecksilber reduziert sofort Silbernitratlsg., umgekehrt wird aus einer Lsg. von Merkurichlorid durch metallisches Silber, welche sich dabei in Chlorid verwandelt, Kalomel niedergeschlagen. Permanganatlsg. wird durch fein verteiltes Silber langsam reduziert. Silbernitrat wird durch Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat unter Bildung von Ferrisulfat reduziert; andererseits reduziert Silberpulver schnell eine neutrale Lsg. von Ferrisulfat. Eine Lsg. von Eisenalaun l. sehr leicht schon in der Kälte Silberpulver. Die Rk. ist aber begrenzt durch die Reduktion des Silberoxyds durch Ferrisalz. Trägt man Silberoxyd so lange in Ferrosulfatlsg. ein, bis es nicht mehr angegriffen wird, so fällt alles Eisen aus und bildet einen schwarzen, silberhaltigen Nd., dem H. ROSE die Formel $Ag_4O.2FeO.Fe_2O_3$ zuschreibt. (Sil. [3.] **44**. 444—46; ZAnorg. **3**. 180—83.) BODLÄNDER.

M. Carey Lea, *Notizen über Silberchlorid.* Aus Verss. von ACWORTH folgt, daß Silberchlorid, welches auf 220° erwärmt ist, sich im Lichte nicht mehr schwärzt. Der Vf. erklärt dies durch vollkommene Entwässerung des Silberchlorids bei 220° u. glaubt, daß die Ggw. von W. nötig ist, um das bei der Schwärzung abgespaltene Chlor anzunehmen. Wenn man geschmolzenes Chlorsilber in Petroleum bringt und dann dem Sonnenlicht aussetzt, so schwärzt es sich sofort. Hier nimmt das Petroleum das abgespaltene Chlor auf, u. deshalb tritt Schwärzung ein. ACWORTH's Annahme, daß bei höherer Temperatur das Chlorsilber in einen allotropen Zustand übergehe, in welchem es der Schwärzung nicht unterliege, ist demnach nicht richtig. (Sil. [3.] **44**. 446—47; ZAnorg. **3**. 184—85.) BODLÄNDER.

Watson Smith, *Schürmann's Reaktionen.* SCHÜRMANN hat (**89**. I. 339) die Sulfide mehrerer Schwermetalle mit Lsgg. der Salze anderer Metalle behandelt und geprüft, wie weit dabei Umsetzungen eintreten, indem das Metall der Lsg. als Sulfid niedergeschlagen und das vorher als Sulfid vorhandene Metall gelöst wird. SCHÜRMANN hat die Metalle in eine Reihe: Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, As, Tl, Mn gebracht, in welcher das Sulfid jedes Metalles durch die Lsgg.

der Salze aller vorhergehenden Metalle gel. wird, während sich das Sulfid des vorhergehenden Metalles niederschlägt. Der Vf. hat einige ähnliche Rkk. teils neu angestellt, teils wiederholt, um zu prüfen, ob dieselben auch industrielle Verwendung finden konnten. *Bleiglanz* wird beim Erhitzen mit einer äquivalenten Menge Kupferacetatlsg. im geschlossenen Rohr auf 130° als Bleiacetat gel., während sämtliches Kupfer als Sulfid ausfällt. Enthält der Bleiglanz Schwefelsilber, so muſs dasselbe ungel. im Nd. bleiben, da Ag in der Reihe vor dem Cu steht. Es wurden ferner die folgenden Rkk. versucht: Es wurden erhitzt:

Wss. Lagg.	Sulfid	Temp.	Zeit	Erfolg
$CuSO_4$	CoS Überschuſs	120°	20 Stdn.	Vollständige Zers.
$CuSO_4$	NiS „	130°	4 Tage	„ „
$CuSO_4$	MnS „	130°	6 Tage	„ „
$CuCl_2$	As_2S_3 „	120°	20 Stdn.	„ „
$PbCl_2$	As_2S_3 „	150°	60 Stdn.	Teilweise Zers.
$CuCl_2$	Sb_2S_3 „	130°	4 Tage	„ „
$ZnCl_2$ Überschuſs	As_2S_3	115 u. 165°	25 Stdn.	Sehr schwache Zers.
$SbCl_3$	As_2S_3	170°	3—4 Tage	Schwache Zers.

Der Vf. scheint nicht zu beabsichtigen, die Unterss. fortzuführen.

ALDER WRIGHT macht darauf aufmerksam, daſs SCHÜRMANN fälschlich die obige Reihenfolge der Metalle als diejenige ihrer Affinitäten gegen Schwefel betrachtet hat. Bei der Rk. kommen die Affinitäten der Metalle gegen die Säurereste gleichfalls in Betracht, und da die Neutralisationswärmen der Oxyde mit Säuren in verd. Lagg. nahezu gleich sind, so wird die Reihenfolge zweier Metalle A und B in obiger Anordnung davon abhängen, ob die Summe der Bildungswärmen des Oxyds von A und des Sulfids von B gröſser oder kleiner ist, als die Summe der Bildungswärmen des Sulfids von A u. des Oxyds von B. (JSI. **11**. 869—72. London. Section. [7/11.* 92.].)

BODLÄNDER.

Granger, *Phosphide.* Durch direkte Vereinigung der Elemente hat Vf. das krystallisierte *Kupferphosphid*, P_2Cu_5, erhalten. Auf Quecksilber wirkt Phosphor nicht, bei Behandlung von Jodphosphor mit metallischem Quecksilber erhält man aber das krystallisierte Quecksilberphosphid, P_4Hg_3. (BPar. [3.] **7**. 755. [22/7.*] 5/12. 92.)

SACHSSE.

Ed. Hjelt, *Über das von H. Hoeveler beobachtete Zerfallen einer Weiſsguſsaluminiumlegierung.* Das spontane Zerfallen einer aus Al u. Weiſsguſsmetall (Sn, Sb, Cu u. Pb) bereiteten Legierung hatte H. HOEVELER auf eine der Desaggregation des Sn gleichartige Erscheinung zurückgeführt. Die zerfallene Weiſsguſsaluminiumlegierung bildet, im Gegensatz zu dem grauen, desaggregierten Sn von grob kryst. Gestalt und metallischem Aussehen, ein schwarzgraues Pulver, gemischt mit kleinen Körnern geschm. Metalls. Durch Schlämmen lassen sich die Körner von dem feinen Pulver trennen. Wurde eine gewogene Menge des zerfallenen Blöckchens mit NaOH ausgekocht u. im Filtrate, das nur Al gel. enthielt, Al bestimmt, so ergab sich, daſs 32,5% der M. in Lsg. gingen, während der Al-Gehalt der M. nur 20,3% betrug. Die zerfallene Legierung enthielt neben Al also auch oxydiertes Al und Sn, und zwar als Al_2O_3 berechnet 67,5% der Gesamtmenge. Wurde der Rückstand der NaOH-Extraktion im H-Strome reduziert, so verlor er nur 2,4% an Gew., ein Beweis dafür, daſs die übrigen Metalle nur wenig oxydiert worden waren, vielleicht nur ein Teil des Pb zu Pb_2O. Vf. gelangt auf Grund seiner Versuche zu einer Bestätigung der von TH. WIELAND angenommenen Zus. der zerfallenen Al-Legierung und verwirft die HOEVELER'sche Annahme einer Molekularveränderung des Sn. (ChZ. **16**. 1835—36.)

HEFELMANN.

William P. Headden, *Untersuchung der Bildung von Legierungen von Zinn und Eisen nebst Beschreibung einiger neuer Legierungen.* Behandelt man die Schlacken, welche bei der Bestimmung von Zinn auf trockenem Wege nach der Cyanidmethode fallen, mit Salpetersäure und darauf mit Kalilauge, so bleiben geringe Mengen von Zinneisenlegierungen zurück. Eine gröfsere Anzahl dieser Legierungen hat der Vf. durch Schmelzen von Zinnerz mit Anthracitstaub, Kalk und Flufsspat in einem Graphittiegel erhalten, wobei in einigen Fällen Ferrum reductum oder Gufseisen zugesetzt worden war. Es wurden so erhalten: $FeSn_2$, Fe_2Sn_3, Fe_3Sn_4, Fe_4Sn_5, Fe_5Sn_6, FeSn, Fe_3Sn, Fe_4Sn und Fe_9Sn. $FeSn_2$ krystallisiert in glänzenden, rhombischen Säulen der Kombination (001), (110) u. (010), hat braunschwarze bis schwarze Färbung und metallischen Glanz. Die anderen wurden zum Teil in undeutlichen Krystallen gewonnen. Alle Legierungen l. sich vollständig in HCl, sie sind sehr spröde, teilweise magnetisch, brennen leicht in der Kerzenflamme unter Ausstofsung eines dichten Rauches von intensivem Zinngeruch, der an Arsenik erinnert, und sind sehr schwer schmelzbar. Die Zus. der Legierung hängt mehr von dem Verhältnis von Zinn zu Eisen in der Schmelzmasse als von verschiedenen Bedingungen der Erhitzung, Schmelzdauer, Abkühlungszeit etc. ab. (Sil. [3.] **44**. 464—68. Rapid City. S. D. School of Mines.) BODLÄNDER.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Die Erniedrigung der Erstarrungspunkte von Kadmium, Wismut und Blei in Legierung mit anderen Metallen.* (ChN. **66**. 289. — C. **92**. II. 1061.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

R. de Forcrand, *Über die Hydrate der Alkohole.* Vf. hat der Frage über die Existenz der Alkoholhydrate durch das Studium der thermischen Erscheinungen, welche beim Vermischen der Alkohole mit W. eintreten, näher zu treten gesucht. Eingehend untersucht hat er diese Verhältnisse beim Isopropylalkohol, für Äthyl- u. Methylalkohol zieht er die von DUPRÉ und PAGE (Pogg. Ann. Ergänz. **5**. 234 und Pogg. Ann. **148**. 238) erhaltenen Resultate zur Vergleichung heran. Vf. operierte in der Weise, dafs er Mischungen von *Isopropylalkohol* und W. vom Verhältnis von 20 : 1 Mol. bis zu 1 : 222 Mol. herstellte, diese Mischungen nach gehörigem Erkalten bei 11—12° mit so viel W. verdünnte, dafs das schliefsliche Verhältnis der Moleküle 1 : 333 war, und die sich hierbei für 1 Mol. Isopropylalkohol in Grammen (60 g) entwickelnden Wärmemengen mafs. Indem er die erhaltenen Werte in eine Kurve einordnete, die Kalorien als Ordinaten, die Verdünnungen des Isopropylalkohols als Abscissen, ergab sich folgendes Bild. Die Kurve zerfällt in 3 Teile, deren jeder einem besonderen Gesetze gehorcht. Der erste bis zu einer Verdünnung $2C_6H_8O_2.H_2O$, verläuft der Abscissenachse nahezu parallel, d. h. bis zu diesem Wassergehalt wird nicht merklich Wärme entwickelt. Der zweite Teil reicht bis zu einer Verdünnung $C_6H_8O_2.4H_2O$, und entspricht der Form $Q = 3{,}712—0{,}21(n—0{,}5)$. 3,712 ist der Mittelwert der im ersten Teil der Kurve befindlichen Werte der Kalorien, n die Anzahl der mit dem Isopropylalkohol vermischten Moleküle W. Der letzte Teil der Kurve entspricht der Form $\frac{8{,}7}{n—4}$. Die beiden letzten Teile der Kurve verhalten sich so, als ob nicht wasserfreier Isopropylalkohol, sondern die Verbindungen $2C_6H_8O_2.H_2O_2$ und $C_6H_8O_2.4H_2O_2$ sich im W. lösten. Die Existenz dieser beiden Hydrate hält Vf. daher für wahrscheinlich. Die Angaben von FRIEDEL, ERLENMEYER u. LINNEMANN über Hydrate von der Zus. $3C_6H_8O_2.2H_2O_2$ u. $3C_6H_8O_2.H_2O_2$, welche stets unter gewissen Bedingungen entstehen und unzersetzt destillierbar sein sollten, konnte Vf. nicht bestätigen.

Bei *Äthyl-* und *Methylalkohol* wurden von DUPRÉ und PAGE (l. c.) die beim Vermischen mit verschiedenen Wassermengen entwickelten Wärmemengen für 5 g Mischung bestimmt. Indem Vf. diese Resultate entsprechend seiner Methode umrechnete und graphisch darstellte, erhielt er ein Bild, aus welchem er nach denselben Überlegungen die Existenz der Hydrate $C_4H_8O_2.6H_2O$, und $C_2H_4O_2.2H_2O$, für wahrscheinlich hält. (An. [6.] **27**. 525—49.) MUHLERT.

Maurice Meslans, *Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Alkohole.* Wasserfreier HF ist auf sd. wasserfreien *Äthylalkohol* ohne Einw., und man kann gleiche Mol. beider Körper miteinander 6 Stunden lang ohne wahrnehmbare Bildung von Fluorwasserstoffäthern erhitzen. Man muſs daher starken Druck anwenden, wozu Vf. einen Apparat konstruiert hat, der gleichzeitig das gasförmige Prod. der Rk. leicht auffangen läſst. Unter 130° findet zwischen HF und Äthylalkohol keine Rk. statt, bei 140° fängt die Ätherifikation sehr schwach an, so daſs nur 1—2% des angewandten A. umgewandelt sind. Bei 170° erreicht die Menge des ätherifizierten A. $^1/_5$ des angewandten Anfangsgewichtes. Die günstigste Temperatur liegt zwischen 210—220°, wobei die Ätherifikation durch die Gegenwart eines Überschusses von HF befördert wird. Das entstehende gasförmige Prod. besteht aus Fluorwasserstoffäther. — In derselben Weise konnten auch aus *Propyl-* und *Isopropylalkohol* die Fluoride von Propyl u. Isopropyl erhalten werden. (Cr. **115**. 1080—82. [12/12.* 92.].) SACHSSE.

S. Tanatar, *Zur Frage über die Ursachen der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure.* Die in acht Abschnitte geteilte Arbeit behandelt: 1. Umwandlung der *Fumarsäure in Maleïnsäure.* Dieselbe geschieht durch Dest. eines Gemisches gleicher Volumina Fumarsäure und Phosphorpentoxyd bei über 160°, wobei die übergegangene farbl. Fl. zu glzd. Krystallen von Maleïnsäureanhydrid, $C_4H_2O_3$ (F. 56—57°), erstarrt. Fumarsäure läſst sich bei 50—70 mm Druck als schneeweiſse, lockere Masse unverändert sublimieren u. so reinigen. Bei der Dest. von Äpfelsäure unter vermindertem Druck entsteht mehr Maleïnsäure als Fumarsäure, was gegen die Annahme von WISLICENUS spricht, daſs umsomehr Maleïnsäure entsteht, je höher die Temp. der Dest. ist.

2. Umwandlung der *Maleïnsäure in Fumarsäure.* Die Umwandlung läſst sich unter Umständen vollführen, welche die Anwendung der WISLICENUS'schen stereochemischen Hypothese entweder ausschlieſsen oder doch sehr erschweren. Solche sind: Eine 10—30%ige wss. Lsg. von Maleïnsäure wird beim Erhitzen (200—220°, 2 Std., Rohr) in Fumarsäure umgewandelt, wobei nach SKRAUP beträchtliche Mengen von Äpfelsäure entstehen. — Trockene, krystallin. Maleïnsäure wird bei 200° (Rohr, 1—2 Std.) fast vollständig in Fumarsäure umgewandelt. Auch beim Erhitzen (180 bis 190°, 2 Std., Rohr) der Maleïnsäure in Benzollsg. tritt Umwandlung in Fumarsäure ein. — Aus letzteren Umwandlungsweisen ergiebt sich, daſs die Entstehung der Äpfelsäure beim Erhitzen mit W. nicht als intermediäre Bildung, sondern als sekundäre Rk. aufzufassen ist.

3. Einwirkung des Wassers auf *Brombernsteinsäure* und ihr Kalisalz. In Übereinstimmung mit MICHAEL und ANSCHÜTZ zeigte es sich, daſs die Brombernsteinsäure zu beständig ist, um unter den Umständen Fumarsäure zu liefern, die zur befriedigenden Erklärung des Überganges der Maleïnsäure in Fumarsäure nach der WISLICENUS'schen Hypothese nötig sind. Es wird ferner bei der Zers. der Brombernsteinsäure und ihres Kalisalzes in wss. Lsg. der Hauptsache nach nicht Fumarsäure, sondern *inaktive Äpfelsäure*, $C_4H_6O_5$, (F. 130—132°, monokline Prismen, meist sternförmig, ll. in W.) gebildet.

4. Einwirkung von alkoh. Kali auf *Bromisobernsteinsäure:* Es konnte hierbei eine Säure der Zus. $C_4H_4O_4$ von der Struktur $CH_2{=}C{=}(CO_2H)_2$ (RICHTER'sche Maleïnsäure-Formel gebildet werden; dieselbe resultiert jedoch nicht, sondern Äthoxyisobernsteinsäure, $C_6H_{10}O_5$ (F. 110—112°, glzd. Nadeln aus W., Ä.).

5. **Einwirkung von Methylenjodid auf** *Malonsäureäthyläther* **in Gegenwart von Natriumalkoholat.** Es konnte auch bei dieser Rk. eine Säure von der Formel $CH_2{=}C{=}(CO_2H)_2$ entstehen, jedoch resultierten leicht verseifbarer Äthoxyisobernsteinsäureäther u. schwer verseifbarer Methylenmalonsäureäther. Keiner der Äther gab eine Säure von der Zus. der Fumarsäure.

6. **Einwirkung der Dibromessigsäure auf** *malonsaures Silber.* (Vorläufige Mitteilung.) Die zwischen den Ingredienzien schon in der Kälte begonnene und durch Erwärmen zu Ende geführte Rk. führte zu geringen Mengen Fumarsäure, etwas Malonsäure, einer krystallinischen Säure $C_4H_6O_5$ (F. 70—80°, weifs, hygroskopisch) und einer flüssigen Säure. Maleïnsäure bildete sich nicht. Sowohl die krystallinische Säure $C_4H_6O_5$ als auch die flüssige Säure sind optisch unwirksam und liefern bei der Dest. unter vermindertem Druck *Fumarsäure* und in gröfserer Menge *Maleïnsäure.*

8. **Einige thermochemische Daten über** *Lävulinsäure.* Lösungswärme bei 5,6—7,7° = — 3,591 Cal. — Neutralisationswärme der Lävulinsäure mit Kalihydrat berechnet zu + 13,137 Cal. — Lösungswärme der Lävulinsäure in $^1/_{10}$ normaler Kalilsg. bei 6,1° gefunden = + 9,754 Cal. — Lösungswärme des Salzes $C_5H_7KO_3$ berechnet zu 1,498 Cal. und 1,382 Cal. — Ähnliche Zahlen liefern auch die Verss. mit Natriumhydroxyd, und zeigt demnach die Lävulinsäure keine Eigentümlichkeit in betreff der Neutralisationswärme, wie man vielleicht aus der Formel von ANSCHÜTZ

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{C}OH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{C}O$$

hätte erwarten können.

8. **Begriff der dynamischen Isomerie.** Der grofse Unterschied der Verbrennungswärmen der Fumar- und Maleïnsäure (LOUGUININ) drückt aus, dafs die in Form von Atombewegung in den Säuren vorhandene Energie beträchtlich verschieden ist, und ist der Grund der Isomerie vielleicht auch hierin zu suchen, indem möglicherweise ein verschiedener Energieinhalt auch von Einflufs auf die Eigenschaften gleich zusammengesetzter Körper sein kann. Es können sich zwei Umstände, wie Verschiedenheit in der Atomlagerung und Verschiedenheit in dynamischem Zustande, gegenseitig bedingen und begleiten. Ferner läfst sich der Fall vorstellen, wo bei völliger Gleichheit der Verkettung und sogar der räumlichen Anordnung der Atome die Isomerie nur dnrch die Verschiedenheit des Energieinhaltes bedingt ist, u. müsfte man dann neben Struktur- und Raumisomerie noch eine Energie- oder dynamische Isomerie anerkennen. Schliefslich entsteht dann die Frage, ob nicht jede Isomerie eigentlich nur dynamische Isomerie ist. (A. **273**. 31—55. 24/11. [14/7.] 92. Odessa.)
WACHTER.

F. Anderlini und **E. Borisi**, *Kondensation des Ameisen- und Bernsteinsäureäthers.* (Gz. **22**. II. 439—42. — C. **93**. I. 12.) ARENDT.

C. Friedel, *Stereochemische Bezeichnung.* Als Antwort auf die Bemerkungen von COLSON (S. 85) zeigt Vf., dafs COLSON einige Figuren aus VANT' HOFF's Stereochemie, auf die er sich gestützt hat, falsch verstanden hat. (Cr. **115**. 994—95. [5/12.* 92.].)
SACHSSE.

G. Marchetti, *Hydrogenation des 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazols.* (Gz. **22**. II. 351—59. — C. **92**. I. 699.) ARENDT.

G. Marchetti, *Neue Pyrazolderivate.* (Gz. **22**. II. 359—67. — C. **92**. II. 210.)
ARENDT.

G. Marchetti, *Hydrogenation des 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazols und des 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazols.* (Gz. **22**. II. 368—75. — C. **92**. I. 135.) ARENDT.

M. Fileti, *Über die stereoisomeren Isopropylphenylglykolsäuren.* Um aus der inaktiven Isopropylphenylglykolsäure beide aktive Isomere darzustellen, wurde das Chininsalz der linksdrehenden Säure bereitet, die Mutterlauge hiervon in ein Gemisch der Cinchoninsalze übergeführt und daraus das Cinchoninsalz der rechtsdrehenden

Säure rein gewonnen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation gelang es, die inaktive Isopropylphenylglykolsäure; F. 156—157°, vollständig in die beiden aktiven Isomeren, F. 153—154°, zu spalten. Die aktiven Säuren krystallisieren besser als die inaktive; 100 Tle. A. von 13° lösen 47,49 Tle. rechts-, 47,32 Tle. linksdrehende und 21,61 Tle. inaktive Säure. $[\alpha]_D$ der alkohol. Lsg. der rechtsdrehenden Säure ist +134,9°, der linksdrehenden —135°. Das Chininsalz der linksdrehenden Säure hat F. 204—205°, $[\alpha]_D$ in alkohol. Lsg. —118,4° u. 100 Tle. W. lösen bei 15° 0,09 Tle., 100 Tle. A. 0,54 Tle. des Salzes. Das Chininsalz der rechtsdrehenden Säure hat F. 192—193°, $[\alpha]_D$ in alkohol. Lsg. —79,4° und 100 Tle. W. lösen bei 19° 0,18 Tle., 100 Tle. A. bei 20° 1,44 Tle. desselben. Von den Cinchoninsalzen l. sich 0,17 Tle. des Salzes der rechtsdrehenden und 0,40 Tle. des Salzes der linksdrehenden Säure in 100 Tln. W. und 3,54, resp. 31,65 Tle. in 100 Tln. A. Die alkohol. Lsgg. haben $[\alpha]_D$ +136,8, resp. +83,4°, F. ist 200°, resp. 167°.

Durch Behandlung der aktiven Säuren mit HCl gehen dieselben in inaktive Isopropylphenylchloressigsäure über, die durch W. zers. wird u. deshalb nicht in aktive Komponenten gespalten werden konnte. — Läfst man 2 Mol. inaktive Isopropylphenylglykolsäure auf 1 Mol. des einsäurigen linksdrehenden Codeïns in wss. Lsg. wirken, so besteht die nicht gebundene Säure aus 87%iger inaktiver u. 13% rechtsdrehender Säure. Bei Ggw. von W. u. Ä. ist die ungebunden gebliebene Säure inaktiv. (Jpr. [2.] **46**. 560—63. 10/12. 92. Turin.) BODLÄNDER.

M. Fileti und **E. Cairola**, *Derivate der Homoterephtalsäure*. Durch Nitrierung von Homoterephtalsäure mit HNO_3, D. 1,52, bei 60—70° entsteht *Mononitrohomoterephtalsäure*, $C_6H_2\begin{cases}COOH\\NO_2\\CH_2.CO_2H,\end{cases}$ strohgelbe Tafeln, F. 222—223°. Der Methyläther hat F. 75—77°, und seine alkohol. Lsg. nimmt auf Zusatz von überschüssigem wss. NH_3 eine schnell verschwindende intensive Amethystfarbe an. Beim Erhitzen der Nitrosäure mit alkohol. NH_3 auf 120° entsteht unter Abspaltung von CO_2 *m-Nitro-p-toluylsäure*, F. 189°, deren Chlorid mit k. wss. NH_3 das *m-Nitrotoluylamid*, F. 165—166° giebt. Bei Reduktion der Nitroterephtalsäure durch Eisenvitriol und NH_3 oder durch Schwefelammonium entsteht *Oxindolsäure*, $C_6H_3\begin{cases}CH_2\\NH\\COOH\end{cases}>CO$, wl. in den meisten Lösungsmitteln, hat gelbe Farbe und F. 313° unter Zers. Das Ammonsalz hat 2, das Bariumsalz $3^1/_2$ Mol. W. Bei Erhitzung desselben mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht Oxindol. (Jpr. [2.] **46**. 563—64. 10/12. 92. Turin.) BODL.

Ad. Claus, *CXII. Zur Kenntnis der gemischten fettaromatischen Ketone*. (Forts. von **91**. II. 53; **92**. I. 854.) XI. *Normalpropyl-m-xylylketon* (Butyro-m-xylon), $(CH_3)_2{}^{2\cdot4}C_6H_3—C^1O—CH_2—CH_2—CH_3$ (K. 251°, farbloses, lichtbrechendes Öl von aromatischem, terpentinähnlichem Geruch, ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in W.), wird zu o-p-Dimethylbenzoylameisensäure (F. 53—54°) oxydiert, zu *Normalpropyl-m-xylylcarbinol*, $(CH_3)_2{}^{2\cdot4}C_6H_3—C^1H.OH—C_3H_7$ (K. über 270°, dickflüssiges, hellgelbes Öl von charakteristischem Geruch, ll. in A., Ä.), reduziert und lieferte noch folgende Derivate: 1. *Propyl-m-xylylketoxim*, $(CH_3)_2{}^{2\cdot4}.C_6H_3—C^1NOH—C_3H_7$ (farbl. Krystalle). — 2. *m-Xylylbutyramid*, $(CH_3)_2{}^{2\cdot4}.C_6H_3—C_3H_6—CONH_2$ (F. 123—124°, farblose, seideglänzende Nadeln, ll. in h. W. etc.), nach der WILLGERODT'schen Rk. durch Erhitzen des Ketons mit gelbem Schwefelammonium und Schwefelpulver. — 3. *o-p-Dimethylphenylbuttersäure* (m-Xylylbuttersäure), $(CH_3)_2{}^{2\cdot4}.C_6H_3.C_3{}^1H_6.CO_2H$ (F. 70°, farblose, glänzende Nadeln, swl. in k. W., ll. in h. W.), durch Verseifung des Amids (2), giebt folgende Salze: a. *Kalium- und Natriumsalz*, farblos, strahlig krystallin., sll. in W., A., hygroskopisch. — b. *Bariumsalz* mit $4H_2O$, farblose Nadeln, zll. in W., A. — c. *Calciumsalz* mit $4H_2O$, farblose, glasglänzende Säulchen, ll. in W., A.).

— d. *Silber- und Bleisalz*, farblose Ndd. — e. *Kupfersalz*, feuriger, hellgrüner Nd. — Anhang zu den früheren Angaben über das *Äthylxylylketon:* a. *m-Xylylpropionamid* (L. BORNHÄUSER), $(CH_3)_2^{2.4}.C_6H_3—C_2^1H_4CONH_2$ (F. 107°, farblose Nadeln, l. in h. W. etc.). — b. *m-Xylylpropionsäure* (o-p-Dimethylhydrozimmtsäure), $(CH_3)_2^{2.4}.C_6H_3.C_2^1H_4.CO_2H$ (F. 105°, farblose, atlasglänzende Nadeln, ll. in h. W., $\frac{m}{7}$A. etc.) und deren *Kalium-* und *Natriumsalz* (hygroskopisch, krystallinisch), *Bariumsalz* (mit $6H_2O$, Tafeln, zll. in W., A.), *Calciumsalz* (mit $4H_2O$, farblose, glasglänzende Nadeln, l. in W., A.), *Silber-* und *Bleisalz* (weiße, krystallinische Ndd.), *Kupfersalz* (feuriger, hellgrüner, krystallinischer Nd.).

XII. *Normalpropyl-p-xylylketon* (Butyro-p-xylon), $(CH_3)_2^{2.5}.C_6H_3—C^1O—C_3H_7$ (K. 249°, farbl. Öl von aromatischem Geruch); Derivate desselben: 1. *Oxim* (F. 47°, derbe, farblose Nadeln, l. in A.). — 2. *p-Xylylbutyramid* (L. BORNHÄUSER), $(CH_3)_2^{2.5}.C_6H_3—C_3^1H_6—CONH_2$ (F. 125°, farblose Nädelchen), im Verhalten der isomeren m-Xylylverb. sehr ähnlich. — 3. *o-a-m-Dimethylphenylbuttersäure* (p-Xylylbuttersäure), $(CH_3)_2^{2.5}.C_6H_3.C_3^1H_6.CO_2H$ (F. 70°, farblose, glänzende Nadeln, sublimieren unzersetzt, l. in h. W., ll. in Ä., A. etc.), ist dem isomeren Derivat des m-Xylols in allen Eigenschaften sehr ähnlich, giebt ein *Kalium-* und *Natriumsalz* (farblose Säulen), ein *Bariumsalz* mit $4H_2O$ (farblose Nadeln, l. in W., A.), ein *Calciumsalz* mit $4H_2O$ (farblose Nadeln, l. in W., A.), *Silber-* und *Bleisalz* (weiße, krystallinische Ndd.) und ein *Kupfersalz* (intensivgrüner Nd.).

XIII. *Isopropyltolylketon* (Isobutyro-p-toluon), $(CH_3)^4.C_6H_4—C^1O—CH(CH_3)_2$ (K. 235—236°, farblose, lichtbrechende Fl. von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack), aus Al_2Cl_6, Isobutyrylchlorid und Toluol. Derivate: 1. *Ketoxim* (F. 92°, farblose, sechsseitige Tafeln, resp. Nadeln). — 2. *Carbinol* (K. über 300°, zähflüssiges, gelbbraunes Öl), mittels Zinkstaub in alkoh. Kalilauge.

XIV. *Isopropyl-m-xylylketon* (Isobutyro-m-xylon), $(CH_3)_2^{2.4}.C_6H_3—CO—CH(CH_3)_2$ (K. 244—245°, farbloses Öl); Derivate desselben: 1. *Phenylhydraxid* (F. 128—129°, flache Nadeln oder Blättchen). — 2. *Oxim* (F. 97°, farblose Säulen aus A.). — 3. *m-Xylylisobutyramid*, $(CH_3)_2^{2.4}.C_6H_3.C^1H_2.CH(CH_3)(CONH_2)$ (F. 120°, farbl. Nadeln aus h. W.), mittels der WILLGERODT'schen Rk. bei nicht über 235—240° in geringerer Ausbeute als bei den Ketonen mit primären Alkylen. — 4. *m-Xylylisobuttersäure* (F. 70°, perlmutterglänzende, farblose Nadeln, l. in h. W., A. etc.).

XV. *Isopropyl-p-xylylketon* (Isobutyro-p-xylon), $(CH_3)_2^{2.5}.C_6H_3—CO—CH(CH_3)_2$ (K. 239—240°, farbl. Öl, champignonähnlicher Geruch, bitterer Geschmack) (FICKERT), liefert das *Ketoxim* (F. 76°, glasglänzende Tafeln und Prismen).

XVI. *Isopropyl-o-xylylketon* (Isobutyro-o-xylon) (K. LAUER), $(CH_3)_2^{3.4}.C_6H_3—CO—CH(CH_3)_2$ (K. 255—258°, farbloses Öl von schwach terpentinähnlichem Geruch), giebt das *Oxim* (F. 68°, glasglänzende Prismen).

XVII. *Isopropyl-p-isocymylketon*, $(CH_3)^2(C_3H_7)^5C_6H_3—CO—C_3H_7$ (K. 259°, schwach gelbliches Öl, D^{19}. 0,957, unl. in W.), giebt öliges *Phenylhydrazid* und *Oxim* und bei der Reduktion mit Jod und Phosphor *o-Isobutyl-p-isopropyltoluol* (JOS. ELLER), $(CH_3)^2(C_3H_7)^5C_6H_3—C^1H_2(C_3H_7)$ (K. 230°, D^{17}. 0,916, farblose oder schwach gelbliche Fl.). — Anhang zu den früheren Angaben über das *Äthyl-* und das *Normalpropylketon des p-Isocymols:* 1. *Äthyl-p-isocymylketoxim*, gelb, dickflüssig. — 2. *o-Propyl-p-isopropyltoluol* [(2) Propyl-p-isocymol] (JOS. ELLER) $(CH_3)^2(C_3H_7)^5C_6H_3—C^1H_2.C_2H_5$ (K. 225°, farblose, leicht bewegliche, lichtbrechende Fl. von schwachem Geruch). — 3. *Normalpropylisocymylketoxim*, dickflüssiges Öl. — 4. *o-Butyl-p-isopropyltoluol* [(2) Butyl-p-isocymol] (JOS. ELLER), $(CH_3)^2(C_3H_7)^5C_6H_3—C^1H_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (K. 235°, D^{17}. 0,892, farblose, stark lichtbrechende Fl.).

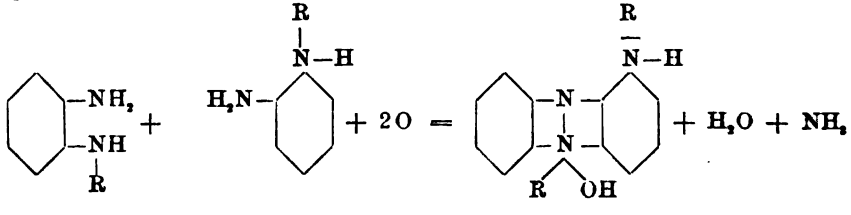
XVIII. *Isobutyl-p-isocymylketon* (Isovalero-p-isocymon) (JOS. ELLER), $(CH_3)^2(C_3H_7)C_6H_3—CO—CH_2(C_3H_7)$ (K. 270—272°, fast farbl., lichtbrechendes Öl, schwacher

baldrianätherähnlicher Geruch; D^{19}. 0,944); Derivate: 1. *Hydrazid*, aus Chlf. dunkelrotes, aus Ä. hellrotes, aus CS_2 grünes Öl. — 2. *Ketoxim*, gelbes, sehr dickflüssiges Öl. — 3. *o-Isoamyl-p-isopropyltoluol* [(2) Isoamyl-p-isocymol] (Jos. Eller), $(CH_3)^3(C_3H_7)^5C_6H_2—CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ (K. 245°, farbloses, dünnflüssiges Öl, schwacher, baldrianätherähnlicher Geruch; D^{17}. 0,89) durch Reduktion des Ketons.

XIX. *Isobutylphenylketon* (Isovalerophenon), $C_6H_5—CO—CH_2.CH(CH_3)_2$ (K. 225°, D^{17}. 0,993; farblose Fl.; baldrianätherähnlicher Geruch, schon früher auf andere Weise dargestellt); Derivate: 1. *Oxim* (F. 74°, farblose Säulen). — 2. *Hydrazid*, nicht krystallisiert. — 3. *Isoamylbenzol*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ (K. 193—194°, farblose, lichtbrechende Fl., D^{18}. 0,885 nach Eller, statt wie früher angegeben 0,859), aus dem Keton mittels Jod und Phosphor.

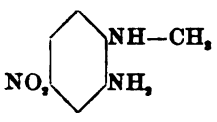
XX. *Methyl-m-cymylketon* (Aceto-m-cymon) (Eberh. Herfeldt), $(CH_3.CH_2.CH_2)^1(CH_3)^4C_6H_2—CO—CH_3$ (K. 248—252°, farblose, lichtbrechende Fl. von aromatischem, äther. Geruch) aus synthetischem Cymol. Derivate: 1. *Oxim*, gelbes, dickflüssiges Öl, swl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln etc.) — 2. *m-Cymylglyoxylsäure* [(4) Methyl-(2)-propylbenzoylameisensäure], $(C_3H_7)^2(CH_3)^4C_6H_2—CO—CO_2H$ (nicht unzersetzt destillierbares, dickflüssiges, hellgelbes Öl), aus dem Keton mittels wss. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte, giebt sll. *Alkalisalze*, ein *Bariumsalz* mit $1H_2O$ (büschelförmige Nadeln aus A.), ein *Calciumsalz* mit $2H_2O$ (farblose, säulenförmige Nadeln aus W.), ein *Kupfersalz* (grüner Nd. mittels Kupferacetat). — 3. *m-Cymylcarbonsäure*, $(C_3H_7)^2(CH_3)^4C_6H_2.CO_2H$ (F. 75—76°, glänzende, weiße Nadeln aus wss. alkoh. Lsg.; destilliert mit Wasserdämpfen; Herfeldt), durch Oxydation mit $KMnO_4$ unter Einleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes, um die Säure weiter gehender Oxydation zu entführen. Salze derselben sind: das *Bariumsalz* mit $1^1/_2H_2O$ (krystallinisch, sll. in W., A.) und das *Calciumsalz* mit $2H_2O$ (kaum krystallisiert, sll.). Beide Salze verlieren bei 100° das Krystallwasser unter Braunfärbung. (Jpr. [2.] **46**. 474—96. 17/11. 92. Freiburg i. B. Chem. Univ-Lab.) Wachter.

F. Kehrmann und **J. Messinger**, *Darstellung und Eigenschaften einiger allylierter o-Diamine*. Zur Darst. monoalkylierter o-Diamine werden durch Einw. von Aminen auf o-Nitrohalogenbenzole o-Nitroalkylaniline dargestellt und diese durch Zinn und HCl reduziert. Das *o-Nitrobenzylanilin*, $C_{13}H_{12}N_2O_2$, hat F. 74—75°, krystallisiert aus A. in rotgelben Prismen und ist in organischen Lösungsmitteln ll., in W. u. Säuren unl. Von den Oxydationsprodd. der monoalkylierten o-Diamine (vgl. O. Fischer u. Büsscher **92**. II. 711) bildet das Chlorhydrat des aus m-Phenylendiamin u. Eisenchlorid dargestellten Produktes braunrote Nadeln der Zus. $C_{14}H_{16}ON_2Cl + H_2O$, die sich ohne Dissociation in W. u. A. mit gelblichroter Farbe l. u. dessen Lsgg. intensiv bitter schmecken. Bei der Oxydation von o-Amidodiphenylamin durch Eisenchlorid entsteht ein Körper, dessen Chlorhydrat die Zus. $C_{24}H_{20}N_2OCl$ besitzt; dasselbe ist in h. W. wl., in A. zll. mit blutroter Farbe u. krystallisiert in metallischgrünen Nadeln. Die durch NH_3 ausgefällte Base $C_{24}H_{19}N_2O$ bildet bläulich glänzende, braunrote Blätter vom F. 189—190° und ist in W. fast unl., in k. A. wl., in h. A., in Bzl., Toluol, Eg. mit gelbroter Farbe ll. Das Acetat wird durch W. nicht dissociiert. Die Base verdrängt NH_3 aus Salmiak. Die Entstehung der Base erfolgt vielleicht nach dem Schema:

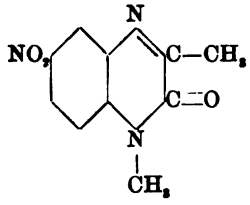


Beim Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Dinitrobrombenzol, o-Amidodiphenylamin und Natriumacetat im Paraffinbade bis zum Aufhören der Essigsäureentwicklung entsteht *Dinitrophenyl-phenyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4<\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$, F. 170—171°. Ähnlich bildet sich aus p-Amidoacetanilid *p-Acetamido-o-nitrodiphenylamin*, $C_6H_4(NO_2)NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$, F. 147—148°. Durch Reduktion von

I



II



o-p-Dinitromethylanilin mit alkohol. Schwefelammonium bei höchstens 50° entsteht p-Nitro-o-amidomethylanilin, Formel I, F. 177—178°. Dessen verd. Salzlsgg. geben mit Brenztraubensäure einen gelben krystallinischen Nd. von *n-Methyl-c-ketomethyl-nitrodihydroxychinoxalin*, Formel II. — Die bisher erhaltenen monoalkylierten o-Diamine reagieren mit Pikrylchlorid ähnlich wie o-Amidophenol (vergl. *Turpin* **91**. II. 747). (Jpr. [2.] **46**. 565—74. 10/12. 92. Aachen u. Cassel.) BODLÄNDER.

F. Kehrmann und **J. Messinger**, *Zur Beurteilung der Abhandlung von Herrn C. Willgerodt: „Über die Konstitution der Nitrosoazokörper"*. Entgegnung auf **92**. II. 523. (Jpr. [2.] **46**. 574—77. 10/12. 92. Aachen und Kassel.) BODLÄNDER.

C. Neubert, *Über Azo- und Hydrazobenzylalkohole.* (Vorläufige Mitteilung.) Beim Erhitzen gleicher Moleküle der bei 205° schm. o-Hydrazobenzoësäure und Acetanhydrid und Sublimation des Produktes wurden Nadeln vom F. 293° und der Formel $C_{14}H_8N_2O_2$ erhalten, die aus Hydrazobenzoësäure unter Austritt von 2 Mol. W. entstanden sind. Um diese Rk. aufklären zu können, wurden zunächst einige neue Hydrazobenzylalkohole dargestellt, indem Nitrobenzylalkohole durch Zinkstaub bis zu den Azoverbb., diese durch Natriumamalgam in alkoh. Lsg. zu Hydrazoverbb. reduziert wurden. *o-Azobenzylalkohol*, $N_2(C_6H_4CH_2OH)_2$, krebsrote Blättchen, F, 165°, *o-Hydrazobenzylalkohol*, $(NH)_2(C_6H_4CH_2OH)_2$, gelbe Blättchen, F. 123—124°, *p-Hydrazobenzylalkohol*, $(NH)_2(C_6H_4CH_2OH)_2$, weiße Flocken, F. 196°, *p-Azobenzylalkohol*, $N_2(C_6H_4CH_2OH)_2$, dunkelrote Nädelchen, F. über 300°. (Jpr. [2.] **46**. 580—81. 10/12. 92. Leipzig.) BODLÄNDER.

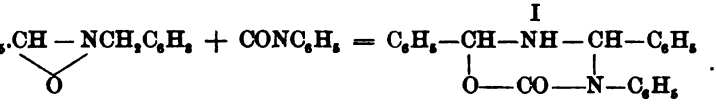
Ernst Beckmann u. **Ernst Fellrath**, *Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoffbenzylbenzaldoxim.* Das durch Einw. von freiem Hydroxylamin auf Benzaldehyd entstehende flüssige Benzaldoxim (α-Verb.) wird nach E. BECKMANN mittels konz. Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure und Alkalicarbonat in ein festes isomeres Benzaldoxim (β-Verb.) verwandelt, welche nach HANTZSCH u. WERNER (**91**. I. 405), sowie nach GOLDSCHMIDT (**90**. II. 441; **91**. II. 807) strukturidentisch sind. Beide verhalten sich wie Oxime, und wurde u. a. mittels Benzylchlorid aus der flüssigen Verb. der flüssige α-Benzyläther, $C_6H_5—CH=N—O—C_7H_7$, aus dem festen Oxim die feste β-Verb. (N-Benzylbenzaldoxim), $C_6H_5—CH\begin{matrix}—N—C_7H_7\\O\end{matrix}$, gewonnen. Infolge der bei der Einw. von Phenylisocyanat auf das feste Benzaldoxim erhaltenen Ergebnisse ließ BECKMANN ersteres auch auf das N-Benzylbenzaldoxim wirken und fand, daß auch hier die Einlagerung von einem Mol. Phenylisocyanat in ein Mol. des Äthers (**90**. II. 145) statthat. Bei gleicher Unters. beobachtete GOLDSCHMIDT später (**90**.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

II. 660) die Entstehung zweier Körper von den FF. 167° und 122°. — Die von Vff. zur Aufklärung der Konstitution der hierbei entstehenden Produkte u. hiermit auch der Wirkung des Phenylisocyanats durchgeführte Unters. lieferte im wesentlichen folgende Resultate:

1. Beim Erwärmen (80—100°) von N-Benzylbenzaldoxim mit der einfach molekularen Menge Phenylisocyanat entsteht zunächst nur ein Körper, das *Carbanilidoprodukt des N-Benzylbenzaldoxims* (I), $C_{21}H_{18}N_2O_2$ (F. 122°), und konnte auch bei abgeänderten Versuchsbedingungen der zweite von GOLDSCHMIDT gefundene Körper (F. 167°) hierbei nicht erhalten werden. Die Bildung des Carbanilidoprod. läſst sich so denken, daſs zunächst eine Hydroxylgruppe sich ausbildet, auf welche das Phenylisocyanat in bekannter Weise mit darauffolgender Ringbildung einwirkt, oder einfacher, daſs der Ring durch direkte Einlagerung des Phenylisocyanats zu stande kommt:

$$C_6H_5.\underset{\diagdown\ \diagup}{CH-NCH_2C_6H_5}\ (O) + CONC_6H_5 = \overset{\text{I}}{C_6H_5-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-NH-\underset{\underset{N-C_6H_5}{|}}{CH}-C_6H_5}\ .$$

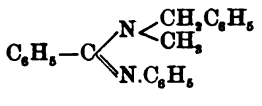


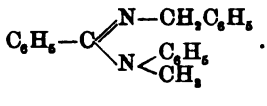
2. Durch Abspaltung von CO_2 aus dem Carbanilidoprod., $C_{21}H_{18}N_2O_2$, mittels Natriumalkoholat entsteht *Benzylphenylbenzenylamidin*, $C_6H_5-C\begin{cases}NH.CH_2.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{cases}$ (F. 100°, garbenförmige Nädelchen aus A.), welcher Körper auch synthetisch aus Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5-CCl{=}(N.C_6H_5)$, (1 Mol.) u. Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$, gewonnen wurde. Die Konstitution desselben ergiebt sich sowohl aus dieser Synthese, als auch aus den Reduktionsprodukten Benzylamin, Benzylanilin u. Anilin u. ferner aus der hydrolytischen Spaltung.

3. o-Toluidin- und Benzylanilin geben bei Behandlung mit Benzanilidimidchlorid Verbb. von analogem Verhalten, u. zwar *o-Tolylphenylbenzenylamidin*, $C_6H_5-C(NH.C_6H_4CH_3)({=}N.C_6H_5)$ (F. 110°, weiſse Nädelchen), und *Phenylbenzylphenylbenzenylamidin*, $C_6H_5-C[N(C_6H_5)(CH_2C_6H_5)]({=}N.C_6H_5)$ (F. 111°).

4. Methylbenzylamin liefert mit Benzanilidimidchlorid eine Methylbase (II) = *Benzylmethylphenylbenzenylamidin*, $C_{21}H_{20}N_2$ (F. 67°, derbe Krystalle aus PAe.), welche der Methylbase (III) = *Phenylmethylbenzylbenzenylamidin*, $C_{21}H_{20}N_2$ (F. 90,5°, monokline Krystalle aus Ä.-PAe.), isomer ist. Letztere entsteht durch Methylierung des Benzylphenylbenzenylamidins, und beruht diese Isomerie darauf, daſs sich die Methylgruppe an verschiedenen Stickstoffatomen befindet:

$$\overset{\text{II}}{C_6H_5-C\begin{cases}N\begin{cases}CH_2C_6H_5\\CH_3\end{cases}\\N.C_6H_5\end{cases}} \qquad \overset{\text{III}}{C_6H_5-C\begin{cases}N-CH_2C_6H_5\\N\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\end{cases}\end{cases}}\ .$$





5. Bei der Einw. von Brom auf Phenylmethylbenzylbenzenylamidin wird 1 Atom Brom wahrscheinlich in die Seitenkette aufgenommen, worauf sich ein Molekül HBr anlagert. Es resultiert hierbei der Körper $C_{21}H_{19}N_2Br(HBr)$ (F. 228—229° u. Zers., farbl.), welcher durch Silbernitratlsg. schon in der Kälte unter Verlust von 1 Mol. HBr in den Körper $C_{21}H_{19}N_2Br$ (F. 102°, opalisierende Blättchen aus h. A.) übergeht. (A. **273**. 1—30. 24/11. [14/8.] 92. Gieſsen. Physik.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

D. Tivoli, *Phenylanilcyanamid und β-Diphenylsemithiocarbazid.* (Gz. **22**. II. 379—86. — C. **92**. II. 868.) ARENDT.

F. Krückeberg, *Über „Benzolazocyanessigäther“.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Einw. von Diazobenzolchlorid auf die alkoh., mit Natriumacetat versetzte Lsg. von Cyanessigäther, entsteht ein gelber Nd. vom F. 106—108°, der die Zusammen-

setzung $C_{11}H_{11}N_3O_2$ = $C(N_2C_6H_5H)CN.CO_2C_2H_5$ besitzt. Mit 1 Mol. Kali in weingeistiger Lsg. bildet dieser Körper das Kaliumsalz, $C_{11}H_{10}KN_3O_2 + 2H_2O$. Dieses Salz giebt beim Versetzen der wss. Lsg. mit überschüssiger Essig- oder Salzsäure die ursprüngliche gegen 108° schm. Verb., bei Zufügung der berechneten Säuremenge einen isomeren Körper vom F. 82°. Der hoch schm. Körper l. sich in 40 Tln. Bzl., der niedrig schm. in 4 Tln. Bzl. Durch Erwärmen auf 130° für sich oder durch Erwärmen mit alkoh. oder wss. HCl geht der Körper vom F. 82° in den vom F. 108° über. Bei Einw. von Jodtinktur auf die wss. Lsg. der bei 108° schm. Verb. entsteht der Körper vom F. 82°. Beide isomere Verbb. geben beim Erwärmen ihrer mit NH_3-Gas gesättigten alkoh. Lsgg. das gleiche Amid, $CN_2C_6H_5H.CN.CONH_2$, Nadeln vom F. 245°. Das Äthylderivat, $CN_2C_6H_5.C_2H_5.CN.CO_2C_2H_5$, hat F. 72°, die Benzoylverb., $CN_2C_6H_5.COC_6H_5.CN.CO_2C_2H_5$, F. 158°. Brom erzeugt ein Dibromderivat, $C_{11}H_9Br_2N_3O_2$. (Jpr. [2.] **46**. 579—80. 10/12. 92. Leipzig. Lab. v. E. v. MEYER.)
BODLÄNDER.

G. Bouchardat und **J. Lafont**, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Citren.* Die Art, wie die Schwefelsäure auf Citren wirkt, und die dabei entstehenden Prodd. sind sehr verschieden von denen, die man bei Terebenten beobachtet. Die Schwefelsäure bildet bei Einw. auf Citren nur inaktive Polymere dieses KW-stoffes, unter denen das Diterpylen, $C_{40}H_{32}$, am reichlichsten gebildet wird. Vff. haben gezeigt, daſs sich Schwefelsäure bei Einw. in geringen Mengen auf Terebenten vollständig an diesen KW-stoff bindet u. Sulfone giebt, und daſs sich aufserdem eine beträchtliche Menge des bei 157° sd. Terebentens in linksdrehendes Terpilen umwandelt. (Cr. **115**. 1083—85. [12/12.*] 92.)
SACHSSE.

P. Heermann, *Zur Abhandlung Rob. Henriques': „Über einige Derivate des p-Amidonaphtoläthers.* Entgegnung auf **92**. II. 976. Der Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs HENRIQUES das Prod. der Einw. von HNO_3 auf Naphtacetin nicht rein erhalten hat, sondern eine Mischkrystallisation von Naphtochinon mit Nitronaphtacetin. (Jpr. [2.] **46**. 577—78. 10/12. 92. Crefeld.)
BODLÄNDER.

Luigi Garzino, *Triphenylpiperazin.* Vf. hat vor einiger Zeit (**92**. I. 204) die Darst. des Triphenyltetrahydropyrazins beschrieben. In der gegenwärtigen Mitteilung macht er zunächst einige Angaben über die verbesserte Darst. dieser Verb. und wendet sich dann zu seiner Reduktion. Die Addition von H an das Triphenyltetrahydropyrazin (I) ergiebt das Triphenylhexahydropyrazin oder Triphenylpiperazin (II) und liefert zugleich den Beweis für das Bestehen einer doppelten Bindung in dem Kerne des Tetrahydropyrazins.

I. $C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH=C.C_6H_5\end{matrix}>N.C_6H_5$. II. $C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH.C_6H_5\end{matrix}>N.C_6H_5$.

Die Reduktion geht mit Na und absolutem A. gut vor sich, indes hat Vf. noch nicht genügende Mengen des Triphenylpiperazins dargestellt, um eine ausführlichere Unters. unternehmen zu können (siehe indes weiter unten). Die Reduktion des Triphenyltetrahydropyrazins mit Zinn u. Salzsäure ergab dagegen eine Spaltung in diejenigen Verbb., aus denen die Tetrahydroverb. ursprünglich erhalten wurde, nämlich in Äthylendiphenyldiamin und Acetophenon:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH=C.C_6H_5\end{matrix}>N.C_6H_5 + H_2 + H_2O =$$
$$C_2H_4=(NH.C_6H_5)_2 + CH_3.CO.C_6H_5.$$

Es ist das vielleicht das erste Beispiel, wo sich durch Reduktion u. gleichzeitige Hydratation ein Kohlenstoff-Stickstoffkern in diejenigen Verbb. spaltet, die ihn gebildet haben.

Das *Triphenylpiperazin* krystallisiert in zu Büscheln vereinigten kleinen Nädelchen und ist aufser in W. in allen Lösungsmitteln l. Die Lsg. in Bzl., Ä. und PAe. zeigt noch blaue Fluoreszenz, aber weniger stark als die Tetrahydroverb., F. 101—102°. Die Verb. l. sich auch in ziemlich verd. Mineralsäuren, wird aber auf Zusatz von W. wieder gefällt. Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid giebt die salzsaure Lsg. Ndd., aus der alkohol. Lsg. kann man durch Pikrinsäure ein Pikrat erhalten.

Eine äther. Lsg. des Triphenylpiperazins giebt mit einer solchen von Brom sofort einen weifsen Nd., der zum Teil aus einem Bromderivat, zum Teil aus einem Bromhydrat besteht, das sich aus der bei der Rk. entstehenden HBr gebildet hat, weil das Br nicht durch Addition, sondern durch Substitution in die Verb. eintritt. (ACF. **16**. 265—76. Turin. Labor. v. GUARESCHI.) SACHSSE.

Alfred H. Allen, *Untersuchungen über das Alkaloid des Thees.* Vf. sieht das Alkaloid des Thees als identisch an mit dem des Kaffees. Das Caffeïn des Handels wird ausschliefslich aus Theestaub bereitet. Bei gewöhnlicher Temperatur verlor es beim Stehen über konz. H_2SO_4 6,9% seines Gew.; wurde es darauf in offener Schale auf 100° erhitzt, so trat nur eine geringe Verflüchtigung ein, bei 120° wurde dieselbe stärker. Frisch sublimiertes Caffeïn schm. bei 231,5° und erstarrt wieder bei 223°. STRECKER giebt F. zu 234°, BIEDERMANN zu 230,5° und MULDER, viel zu niedrig, zu 177,8° an. Im Gegensatz zu den meisten Alkaloiden enthält Caffeïn weder einen Pyridin-, noch einen Chinolinkern. Es ist als *Trimethylxanthin*, $C_5H_4(CH_3)_3N_4O_2$, anzusehen. Mit verd. NaOH einige Minuten lang erwärmt, verwandelt es sich in *Caffeïdincarboxylsäure*, $C_8H_{12}N_4O_3$, die sich leicht in Caffeïdin und CO_2 zersetzt. Caffeïdin hinwiederum zersetzt sich leicht in Methylamin, NH_3, Sarkosin, Ameisensäure und CO_2:

$$C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = NH_3 + 2NH_2(CH_3) + C_3H_7NO_2 + CH_2O_2 + CO_2.$$

Mit CaO oder MgO destilliert bei Ggw. von W. entwickelt Caffeïn einen Geruch nach Hummer. Caffeïn reagiert gegen Lackmus und Phenolphtaleïn neutral, nur gegen Methylorange alkalisch.

Caffeïnbestimmung im Thee- Aus saurer oder schwach ammoniakal. Lsg. läfst sich Caffeïn durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chlf. vollständig extrahieren. Zur Bestimmung des Caffeïns im Theeaufguſs fällt man diesen mit Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S u. entzieht das Caffeïn durch Chlf. Gepulverte Theeblätter oder Theeextrakt halten das Caffeïn indes so hartnäckig zurück, daſs man bei diesen Materialien ein anderes Verf. einschlagen muſs. Vf. zieht allen Verfahren das STAHLSCHMIDT'sche vor (**61**. 396): Fein gepulverter Thee wird in einem mit Rückflufskühler verbundenen Gefäfs mit W. 6—8 Stunden ausgekocht, alsdann etwas gepulvertes Pb-Acetat zugesetzt und nach vollendeter Klärung der Fl. abfiltriert. Das Filtrat dampft man zur Sirupsdicke ein, giebt behufs Fällung des noch vorhandenen Pb etwas Na_2HPO_4 hinzu, filtriert aufs neue und zieht das Caffeïn durch wiederholtes Behandeln mit Chlf. aus. Das Chlf. wird abdestilliert, und es hinterbleibt schneeweifses Caffeïn. — Nach diesem Verf. wurde gefunden Caffeïn:

Assam, ganzes Blatt (whole leaf)	4,02%	Java Pekoe	3,75%
Assam, gebrochenes Blatt (broken leaf)	4,02%	Kaisow Red leaf	3,41%
		Moning Black leaf	3,74%
Ceylon, ganzes Blatt (whole leaf)	3,85%	Moyune Gunpowder	2,89%
Ceylon, gebrochenes Blatt (broken leaf)	4,03%	Natal Pekoe-Souchong	3,08%
		Meduin black teas	3,6—4,2%

Ein Natalthee ergab: 8,36% W.; 51,96% Unl.; 39,68% in h. W. l. Stoffe; 8,33% Tannin; 2,85% Caffeïn; 6,14% Asche (3,56% l. Asche; 1,15% alkal. Asche). (PTr. 1892. 213—18; RPha. **3**. 98.) HEFELMANN.

M. Greshoff, *Saponinpflanzen.* Die Mitteilungen von WAAGE (S. 100) veranlassen den Vf., einige Ergänzungen dazu zu geben, indem er seinerseits Pflanzen aufzählt, die bestimmt oder vermutlich Saponin enthalten. (PCH. **33**. 742—43. 22/12. 92.) SACHSSE.

R. Nasini und **A. Pezzolato**, *Abscheidung des Nikotins aus seinen Salzen und Einwirkung des Alkohols auf dieselben.* PEZZOLATO hat früher (**91**. II. 287) gezeigt, daſs das Nikotin in alkoh. Lsg. auf gewisse Indikatoren, wie Lackmus und Alizarin, ohne Einw. ist. Dieses Verhalten ist analog dem des Anilins in wss. Lsg. gegen Rosolsäure, und dem des Triäthylamins und Ammoniaks in alkoh. Lsg. gegen Phenolphtaleïn (MENSCHUTKIN B. **16**. 315). Der Grund für das Verhalten des Nikotins ist wahrscheinlich der, daſs das Nikotin als schwache Base sich in alkoh. Lsg. nicht mit Säuren verbindet und andere Basen nicht austreiben kann. Vff. haben nun nachgewiesen, daſs das Nikotin in wss. Lsg. viel energischere basische Eigenschaften besitzt als in alkoh. Lsg. Es läſst sich ferner durch Verss., die sich auf das Drehungsvermögen stützen, zeigen, daſs das Nikotin durch stärkere Basen aus seinen Salzen auch in wss. Lsg. vollständig ausgetrieben werden kann, aber viel leichter noch in alkoh. Lsg. Das optische Verhalten des Acetats u. der Nikotinsalze im allgemeinen ist in wss. Lsg. und in Alkohol- oder Benzollsg. ganz verschieden. Die Gleichung, die das Drehungsvermögen der Nikotinsalze als Funktion der Konzentration ausdrückt, hat für konzentriertere Lsgg. keinen Wert mehr. Aller Wahrscheinlichkeit nach erlangen Nikotin und die ähnlichen Basen in W. stärkere alkal. Eigenschaften, indem sie Hydrate bilden. Die Salze, die in wss. Lsg. entstehen, sind die Salze dieser stärkeren wasserhaltigen Base, während sich in anderen Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig die Salze der wasserfreien Base bilden. (RAL. 1. II. 332—43. [20/11.* 92.].) SACHSSE.

O. Löw und **Th. Bokorny**, *Die Chemie der Proteosomen.* Vff. haben früher mitgeteilt, daſs durch Caffeïn u. Antipyrin in lebenden Pflanzenzellen kugelige Ausscheidungen — Proteosomen genannt — hervorgerufen werden können, die äuſserst leicht veränderlich sind und viele Eigenschaften mit Eiweiſskörpern gemein haben. Vff. nannten diesen Stoff aktives Eiweiſs, das Produkt hingegen, in welches dieser Stoff sich äuſserst leicht umwandelt, und welches das ganze Verhalten koagulierter Albuminstoffe zeigt, passives Eiweiſs. Die Befähigung zur Proteosomenbildung ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet und findet sich nicht nur bei den verschiedenen Algenarten, sondern auch bei den verschiedensten Geweben und Organen höher stehender Pflanzen. Was die Lage der Ausscheidungen betrifft, so bilden sie sich bei Spirogyren u. manchen sonstigen Objekten sowohl im Cytoplasma als auch im Zellsafte, bei anderen nur im Cytoplasma oder nur im Zellsafte. Die Eiweiſsnatur der Proteosomen kann nicht wohl bestritten werden, wenn Vff. auch zugeben, daſs mancherlei andere Stoffe des Zellsaftes in denselben eingeschlossen werden können.

Der direkte Nachweis der Eiweiſsnatur der Proteosomen läſst sich namentlich an den gröſseren zusammengeflossenen Tropfen leicht führen, interessanter ist aber noch das ganze sonstige Verhalten. Verd. Säuren, welche die Zellen rasch töten, führen auch die Proteosomen rasch in einen wasserunlöslichen Zustand über, auch im Verhalten gegen kochendes W., sowie gegen A. findet man wieder Analogie mit Eiweiſsstoffen. Mäſsig konz. Natronlauge wirkt lösend auf die Proteosomen, verd. Ammoniak (0,1%) wandelt sie in feste Kugeln um, welche durch Druck in Stücke zerbrechen. Die so veränderte Substanz kann durch 10%ige HCl erst nach längerer Digestion bei 80° in Lsg. gebracht werden. Durch dieses Verhalten zu Ammoniak ist jener Eiweiſsstoff der Proteosomen scharf von gewöhnlichem Eiweiſs unterschieden, das gegen NH_3 ganz indifferent ist. Die Eigenschaften jenes Produktes sind nicht etwa diejenigen einer salzartigen Verb., sondern solche, wie man sie an vielen Amidoderivaten findet.

Wieder ganz verschieden von diesem mit NH_3 erhaltenen Produkte sind diejenigen Proteosomen, welche nach dem Absterben der Zellen eine spontane Umänderung erlitten haben. Die Proteosomen werden zuerst trübe von zahlreichen kleinen Hohlräumen, allmählich aber unter bedeutender Kontraktion wieder durchscheinend, wobei die Hohlräume wieder verschwinden oder zu einigen wenigen sich vereinigen. Manchmal beobachtet man auch die Bildung eines einzigen grofsen Hohlraumes ohne Kontraktion der Kugel. Bei diesem Absterben der Proteosomen wird zuerst die äufserste Schicht ergriffen u. in eine feste Haut verwandelt. Während die frischen Proteosomen manche Eigenschaften aufweisen, die den gewöhnlichen Eiweifsstoffen nicht zukommen, zeigen die veränderten Proteosomen alle Eigenschaften der gewöhnlichen geronnenen Eiweifsstoffe. Jener aktive Eiweifsstoff ist in einen passiven umgewandelt. Aber auch, wenn noch nicht zu Proteosomen geballt, verändert sich der Eiweifskörper der Vakuolen sehr rasch und zeigt dann keine Proteosomenbildung mehr.

Wenn das aktive Proteïn des Zellsaftes zur Bildung des lebenden Protoplasmas in naher Beziehung steht, so mufs es durch Förderung des Wachstums bei gleichbleibender oder noch besser verhinderter Eiweifsbildung bald verbraucht werden. Andererseits mufs sich eine bedeutende Speicherung nachweisen lassen, wenn die Eiweifsbildung mehr begünstigt wird als die Wachstumsvorgänge. Beides läfst sich bei Spirogyren durch Anwendung von nitratfreien oder nitrathaltigen Nährstofflösungen erreichen, und es zeigen sich dann entweder nur leise Andeutungen von Proteosomenbildung oder in dem anderen Falle geradezu enorme Ausscheidungen von Proteosomen. Ebenso läfst sich leicht beobachten, dafs schon Temperaturverhältnisse einen erheblichen Einfluſs auf die Menge des gespeicherten Proteïns haben. (Flora 1892. 117—29. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Julius Wortmann, *Reine Hefen.* Die bisher mit Weinhefen angestellten Verss. suchen zumeist die für die Praxis bedeutungsvollste Frage, u. zwar alle im positiven Sinne, zu entscheiden, ob durch Vergärung mit reingezüchteten Hefen bestimmter Abkunft ein besseres, d. h. geschmacklich edleres Gärprodukt erzielt werden könne, als durch die bisher übliche natürliche Vergärung (vgl. u. a. ROMMIER **89.** II. 271; **90.** II. 181, KOSUTANY **92.** I. 895). Obwohl nun von verschiedenen Versuchsanstellern ein günstiger Einfluſs der verwendeten reinen Hefen auf die Verbesserung der Weine ausgesprochen ist, hat sich doch die Praxis der Anwendung reiner Hefen nicht oder noch nicht in genügendem Mafse bemächtigt, um die durch Laboratoriumsversuche gewonnenen Ergebnisse durchweg bestätigen zu können. Thatsache ist, dafs die praktischen Erfahrungen noch keinen durchschlagenden Erfolg zu verzeichnen haben, ja es ist zum Teil sogar sicher, dafs bei einer Reihe von Verss. im Grofsen unbestimmte oder sogar negative Resultate erhalten wurden.

Eine Verwendung von reingezüchteten Hefen bei der Vergärung des Traubenmostes kann von zwei Gesichtspunkten aus vorgenommen werden. Entweder hat man dabei im Auge, durch Zufügen von reiner gärkräftiger Hefe eine schnellere und sichere Gärung des Mostes zu erzielen, oder aber man wünscht, dadurch ein qualitativ besseres Produkt zu erhalten. Will man bei der Vergärung des Mostes von vornherein einer schädlichen Entwicklung von Schimmelpilzen, schlechten Hefeformen und Bakterien vorbeugen und damit das Eintreten von Krankheiten möglichst beschränken, so mufs man den Most möglichst rasch in kräftige Gärung gelangen lassen. Da nun die im Moste spontan vorkommenden Hefen immer einige Zeit gebrauchen, um eine genügende Entwicklung und Gärthätigkeit zu erreichen, so

kommt man am leichtesten zum Ziele, wenn man auf jene Hefen überhaupt keine Rücksicht nimmt, sondern dem Moste von vornherein künstliche Hefe zusetzt, von der man weifs, dafs sie sich bereits in energischer Gärthätigkeit befindet. Von diesem Gesichtspunkte aus kann dem Praktiker dez Zusatz von guter gärkräftiger Hefe zum Moste nicht dringend genug empfohlen werden. Die ganze Frage wird aber schwieriger, wenn man die durch den Zusatz von Hefe hervorgerufene günstige Veränderung des Mostes oder eine Verbesserung des Weines in Betracht zieht. Die Erzielung eines qualitativ besseren Produktes ist allerdings nur dann möglich, wenn die als Saccharomyces ellipsoideus bezeichnete Weinhefe keine einheitliche Form darstellt, sondern aus einer Reihe von Arten besteht, die untereinander morphologisch u. physiologisch konstant verschieden sind.

Die erste und wichtigste Aufgabe in dieser Richtung wäre also festzustellen, ob es wirklich konstant verschiedene Rassen von Saccharomyces ellipsoideus giebt. Zur Lsg. dieser Aufgabe sind z. Teil die Verss. des Vfs. angestellt, die die Frage im bejahenden Sinne entschieden haben. Mit der Feststellung der Thatsache, dafs es verschiedene Hefearten giebt, und dafs diese einen gegebenen Most in verschiedener Weise vergären können, tritt aber nun die für die Praxis wichtigste Frage auf, ob die verschiedenen Hefen aufser in Bezug auf die Produktion von A., CO_2 und Glycerin auch noch bezüglich der Entstehung von anderen bei der Weingärung auftretenden Stoffen, die man als aromatische und *Bouquetstoffe* zu bezeichnen pflegt, mitwirken und sich verschieden verhalten. Unter diesen Bouquetstoffen kann man zwischen den von der Rebe fertig gebildeten Stoffen als primären und den erst bei der Gärung entstehenden als sekundären unterscheiden.

Was den Einflufs der Hefe auf diese Bouquetstoffe anlangt, so bedarf es keines besonderen Nachweises, dafs die Hefe ohne jede besondere Beziehung zu den primären Stoffen ist, die eben im Moste fertig gebildet vorkommen. Die Bildung dieser primären Bouquetstoffe, durch die Rasseneigentümlichkeit der Rebe bedingt, ist damit auch abhängig von allen denjenigen Faktoren, welche die Rebe in ihrer Lebensthätigkeit in irgend einer Weise beeinflussen. Nicht so passiv verhält sich die Hefe den sekundären Bouquetstoffen gegenüber, also jenen Stoffen, welche erst infolge der Gärung gebildet werden. Die Grundstoffe, aus denen jene sekundären Produkte erzeugt werden, werden ihrerseits auch von der Rebe geliefert und hängen nach Qualität und Quantität ebenfalls von der Rebsorte ab. Dafs nun, nachdem einmal festgestellt worden ist, dafs es verschiedene Arten von Weinhefe mit spezifisch verschiedener Gärthätigkeit giebt, diese verschiedenen Hefen aus demselben Moste verschiedene sekundäre Bouquetstoffe liefern, ist mehr als wahrscheinlich. Primäre Bouquetstoffe und die Grundstoffe zu den sekundären sind in jedem Moste, und zwar je nach der Traubensorte und je nach dem Ausfall des Herbstes mehr oder weniger enthalten. Sind die primären Bouquetstoffe vorherrschend, was in den Mosten von Bouquet- und Gewürztrauben (Riesling, Traminer, Muskateller etc.) der Fall ist, so wird der Charakter des Weines vorzugsweise, wenn nicht ausschliefslich durch diese bedingt, und ein Mehr oder Weniger von durch die Gärung entstandenen sekundären Bouquetsoffen vermag den Charakter des Weines nicht zu verändern.

Anders ist es bei den Mosten solcher Rebsorten, welche wenig primäre Stoffe enthalten. In diesem Falle wird der Charakter des Weines im hohen Grade durch die Gärung bedingt werden, indem die dadurch entstehenden sekundären Stoffe, wenn nicht ausschliefslich, so doch vorwiegend zum Ausdruck gelangen, da sie eben infolge des Zurücktretens jener primären Stoffe wenig verdeckt werden. Bei der praktischen Verwendung von reinen Hefen wird man also die besten Erfahrungen machen mit Mosten von geringerer Qualität, während edle Moste sich nicht oder nicht hervorragend verbessern lassen. Gerade bei der Obstweinbereitung müssen die den verschiedenen Weinheferassen besonderen Eigentümlichkeiten, verschiedene sekundäre Bouquetstoffe

zu bilden, besonders auftreten, weil eben die Obstmoste, was die primären Bouquetstoffe anbelangt, so weit hinter dem Traubenmoste zurückstehen. Demgemäfs dürfte auf dem Gebiete der Obstweinbereitung ganz besonders die Vergärung mit reinen Hefen zu durchschlagenden Erfolgen führen. (LJa. **21**. 901—36. 11/12. 92.) SACHSSE.

Schardinger, *Über das Vorkommen Gärung erregender Spaltpilze im Trinkwasser und ihre Bedeutung für die hygienische Beurteilung desselben.* Es giebt eine Reihe von Bakterien, welche im Dünndarm Kohlehydrate zersetzen, also Gärungserreger sind. Dieselben bewirken pathologische Erscheinungen und werden bei vielen Anomalien gefunden. Der Nachweis solcher Gärungserreger im Trinkw., das gewöhnlich frei von den vom Vf. aufgefundenen 7 Arten ist, läfst sich zur Beurteilung desselben benutzen: man kann z. B. bei einer Typhusepidemie auf die Beanstandung des W. schliefsen, wo der Nachweis des Typhusbacillus nicht gelingt, wohl aber derjenige der Gärungserreger. Dieselben können durch den Nachweis ihrer Zersetzungsprodd. jederzeit leicht identifiziert werden. Mafsgebend für die Ausschliefsung eines W. vom Trinkgebrauche ist nicht die Ggw. eines einzelnen Gärungserregers, sondern mehrerer derselben, deren biologisches Verhalten mit den im Darme für gewöhnlich vorkommenden Erregern identisch ist. Allerdings setzt dies noch ein genaueres Studium über die im Darm vorkommenden Gärungserreger voraus. Der Nachweis gärungserregender Bakterien, welche aus den menschlichen Entleerungen kommen, im Trinkw. dürfte auch deswegen leichter gelingen, weil dieselben viel widerstandsfähiger sind, als die Typhusbacillen, obwohl sie sich auch selbst nicht in reinem W. entwickeln. (Wien. klin. W. 1892. Nr. 28 u. 29; Hyg. Rundsch. **2**. 1064—65. 15/12. 92.) PROSKAUER.

E. Mach und **K. Portele**, *Die Gärung von Trauben- und Äpfelmost mit verschiedenen reingezüchteten Hefearten.* Die Verss. sollten Klarheit schaffen, was man in dieser Richtung überhaupt erzielen, und wie man zu für die önologische Praxis nützlichen Resultaten gelangen könne. Es wurden zu denselben mehrere Traubenmoste und ein Obstmost sowohl im kleinen im Laboratorium, als im Keller verwendet. Die reingezüchteten Hefearten erhielten die Vff. aus dem Gärungslaboratorium von ALFRED JÖRGENSEN in Kopenhagen, und zwar waren es die folgenden: Saccharomyces cerevisiae, S. ellipsoideus I und II, S. Pastorianus I und III, S. apiculatus und Monilia candida. Fafst man die bei diesen Orientierungsverss. gemachten Erfahrungen zusammen, so ergiebt sich, dafs allerdings bei Verwendung verschiedener Hefearten mehr oder weniger merkliche Unterschiede in der Zus. und im Charakter der erzielten Weine entstehen können, die bei besseren Weinen den Wert gewifs beeinflussen werden. Unter den versuchten Hefearten zeigen sich S. cerevisiae, S. ellipsoideus und S. Pastorianus I merklich verschieden in ihren Gärprodukten, für die Weinbereitung hatten nur die beiden letzteren einen Wert. S. Pastorianus I u. III zeichnen sich auch dadurch aus, dafs sie sandige Absätze bilden, und der Wein selbst während der Gärung fast klar bleibt. S. apiculatus ist jedenfalls ein Unkraut unter den Hefen, schlechte Vergärung, essigsäurereiche, sich schwer klärende Weine sind die Folge der Entwicklung dieser Hefeart. Beachtenswert ist der eigentümliche Charakter, den die allerdings wenig gärkräftige Monilia den Weinen verleiht.

Wahrscheinlich noch grofse Bedeutung als für die Herstellung von Traubenweinen dürfte die reingezüchtete Hefe für Obstweine besitzen, da bei diesen die spontan sich entwickelnde Hefe weitaus gemischter und unreiner ist, und der Geschmack des Obstweines bei Verwendung reingezüchteter Hefe, z. B. von S. ellipsoideus u. Pastorianus entschieden traubenweinähnlicher u. feiner wird. Für die Obstweinbereitung empfehlen Vff. schon heute lebhaft die Verwendung reingezüchteter Hefe oder einfach reiner gesunder Traubenweinhefe, für die önologische Praxis dürften sich zunächst noch zahlreiche Verss. empfehlen. (LVSt. **41**. 233—61. 11/12. 92.) SACHSSE.

E. Mach und **K. Portele**, *Das Verhältnis, in welchem sich Alkohol und Hefe*

während der Gärung bilden. Man hat die Beobachtung gemacht, daſs sich zu Anfang der Mostgärung in der Regel bereits sehr viele Hefe gebildet hat, bevor man in der gärenden Fl. eine gröſsere Menge A. nachweisen kann. Vff. versuchten analytisch festzustellen, daſs die junge, in kräftigem Wachstum und lebhafter Vermehrung begriffene Hefe nur wenig Zucker zers., die stürmische Gärung daher erst beginnt, nachdem gröſsere Mengen älterer Hefe gebildet sind. Im Ganzen zeigte sich bei den Verss., daſs die Hefe sich mindens zum gröſsten Teile während der ersten Periode der Gärung bis zum dritten Gärtage gebildet hat, zu welchem Zeitpunkte nur etwa die Hälfte des Zuckers vergoren war. Es scheint in der That, daſs in gärende Fll. zuerst eine lebhafte und starke Vermehrung der Hefezellen bei verhältnismäſsig schwacher Zers. des Zuckers und geringer Alkoholbildung stattfindet, wogegen in späteren Stadien die Neubildung von Hefe und der Verbrauch an N-haltigen Substanzen des Mostes ein geringerer wird, wogegen die Alkoholbildung oder die Zers. des Zuckers wesentlich und regelmäſsig zunimmt. (LVSt. **41**. 261—64. 11/12. 92.) SACHSSE.

E. Mach u. K. Portele, *Der Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen in Traubenmosten.* Vff. wollen durch vorstehende Angaben eine Ergänzung zu einer früheren Arbeit (**90**. I. 236): Über den Gehalt der Trauben des Anstaltsgutes S. Michele an N-haltigen Substanzen, bringen. Alle untersuchten Rieslingsproben aus ganz verschiedenen Böden in S. Michele zeigten verhältnismäſsig geringe N-Gehalte. Ganz auffallend hoch erweist sich wieder der N-Gehalt des Traminers. Der N-Gehalt der geringen wss. Sorten wie Gutedel, Nosiola, Blatterle, Weiſsvernatsch, Steinschiller und unter den blauen Sorten von Groſsvernatsch, Rossara und Kadarka ist verhältnismäſsig niedriger. Sehr hoch sind sowohl die Zucker- als auch die N-Gehalte der im Jahre 1891 untersuchten Moste amerikanischer Trauben. Doch waren die betreffenden Reben erst dreijährig und gaben den ersten sehr geringen Ertrag. (LVSt. **41**. 264—70. 11/12. 92.) SACHSSE.

E. Mach u. K. Portele, *Die Veränderungen im Gehalte von Gesamtsäure und Glycerin während der Gärung und Lagerung der Weine.* Mit Rücksicht auf die verhältnismäſsig groſse Unsicherheit der Glycerinbestimmung in noch ganz süſsen Mosten wollen Vff. aus den von ihnen erhaltenen Zahlen keinen Schluſs ziehen. Eine Abnahme der Gesamtsäure bei der Lagerung der Weine, soweit sich dieselbe nicht auf die Ausscheidung von Weinstein zurückführen lieſs, lieſs sich nicht beobachten, solange die Weine gesund blieben. (LVSt. **41**. 270—79. 11/12. 92.) SACHSSE.

E. Mach und K. Portele, *Die Abnahme des Farbstoffgehaltes beim Lagern der Weine.* Vff. wurden zur Ausführung dieser Verss. durch die vielfach geäuſserte Ansicht veranlaſst, daſs sich der Farbstoff der Färbertraube im Weine anders verhalte, als der der übrigen blauen Traubensorten, so daſs Färberweine ihre Farbe verhältnismäſsig viel rascher als andere Weine verlieren. Es wurden daher mehrere Weine in eine gröſsere Anzahl Flaschen gefüllt, diese von Zeit zu Zeit abgezogen und auf ihre Farbenintensität geprüft. Auſserdem wurde der Vers. auch an einem im Keller gelagerten Teroldigowein durchgeführt. Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der Färbertraube ging aus den Verss. nicht hervor. Bei dem Teroldigo ging ein besonders starkes Herabgehen der Farbenintensität Hand in Hand mit der Entwicklung von Spaltpilzen. (LVSt. **41**. 279—82. 11/12. 92.) SACHSSE.

E. Mach und K. Portele, *Die Zusammensetzung einer Anzahl Äpfel- und Birnensorten.* Um sich ein Bild über die Zus. namentlich jener Äpfel- und Birnensorten aus dem Anstaltsgute S. Michele zu verschaffen, welche einige Bedeutung für Herstellung von Obstwein besitzen, wurde aus den verschiedenen Sorten durch Verreiben u. gleichmäſsiges Auspressen Most gewonnen, in welchem Zucker u. Gesamtsäure, sowie der Gehalt an Stickstoff und Gerbsäure bestimmt wurde. Das Vor-

handensein von Rohrzucker wurde dabei ebenfalls konstatiert, auch liefsen sich in allen Äpfelsorten noch Spuren von Stärke mkr. nachweisen, die Birnen waren zumeist frei von Stärke. In der Mitte des Fruchtfleisches verschwindet bei Äpfeln u. Birnen die Stärke immer zuerst, die gröfsten Stärkemengen werden stets um das Kernhaus herum und in den Zellschichten nahe der Schale gefunden. (LVSt. **41**. 283—94. 11/12. 92.) SACHSSE.

W. Eber, *Ein chemisches Merkmal der Fäulnis.* Vf. teilt eine Reihe von Beispielen mit, die er im Laufe eines Jahres aus der sanitätspolizeilichen Praxis gesammelt hat, und aus denen die Wichtigkeit seiner Salmiakprobe (**91**. II. 392; **92**. I. 445) für einen objektiven Befund unzweifelhaft hervorgeht. (ArTh. **29**. 81—97. 28/12. 92.) SACHSSE.

A. Béchamp, *Gärung der Stärke und des Rohrzuckers.* Vf. hat dieselbe durch Kreide von Sens oder durch andere Kalksteine bewirken können. Diese Wirkung beruht auf der Ggw. von Mikroben in denselben, deren Analyse Vf. ausgeführt hat. Diese Organismen verflüssigen Stärkekleister und erzeugen A. bei Abwesenheit aller Hefe. Gleichzeitig entsteht Essigsäure und Buttersäure, und es entwickelt sich CO_2 u. Wasserstoff. Aus Rohrzucker entsteht neben A. Essigsäure u. Milchsäure. 1%iger A. erfährt ebenfalls eine Gärung, wenn gleichzeitig eine Eiweifssubstanz zugegen ist, und es entsteht Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthylsäure und Caprylsäure, wobei Capronsäure vorwaltet. Gleichzeitig entstehen Homologe des Äthylalkohols mit Entwicklung von H u. Sumpfgas. Glycerin liefert ähnliche Produkte, Methylalkohol gärt ebenfalls unter denselben Bedingungen. Reiner gefällter kohlensaurer Kalk bewirkt diese Gärungen nicht, selbst, wenn dieselbe Eiweifssubstanz zugegen ist. (BPar. [3.] **7**. 753. [22/7.*] 5/12. 92.) SACHSSE.

W. Schow, *Über einen gasbildenden Bacillus im Harn bei Cystitis.* Ein eigentümlicher, etwas schwefelartiger Geruch des Harnes von einem Cystitiskranken gab die Veranlassung, den Harn bakteriologisch zu untersuchen. Dabei wurde ein Kurzstäbchen (Coccobacillus) isoliert, welcher mit Anilinfarben leicht färbbar ist, die Gelatine nicht verflüssigt, jedoch durch eine starke Gasbildung ausgezeichnet ist. Bei der Analyse der Gase zeigte es sich, dafs dieses hauptsächlich aus CO_2 besteht. Vf. nennt den neuen Mikroorganismus *Coccobacillus aërogenes vesicae.* (CBk. **12**. 745—49. 3/12. [1/11.] 92. Kiel. Med. Klin.) PROSKAUER.

Sidney Martin, *Über die chemische Pathologie des Milzbrandes.* Die chemischen Stoffe, welche die Milzbrandbacillen im Tierkörper erzeugen, sind mit den in künstlichen Nährmedien erzeugten identisch. Diese Stoffe sind a. Anthraxproto- und -deuteroalbumosen und b. eine spezifische basische Substanz. Die Albumosen sind die Vorläufer des Alkaloids nnd die eigentlichen fiebererregenden Stoffe, während dieses für das Ödem und den Exitus letalis verantwortlich ist. — Eine Mischung von 18 mg Albumosen und 28 mg des Alkaloides ist eine für Mäuse tödliche Dosis. (Annual Rep. of the Soc. Govern. Board 1890—91. 255—66. Suppl. 20; CBk. **12**. 760—61.) PROSKAUER.

R. Otto, *Weitere Untersuchungen über die Entgiftungskraft des Erdbodens.* In Ergänzung der früheren mit FALK zusammen veröffentlichten (**92**. II. 225. 625 Unterss. teilt Vf. die Resultate noch einiger anderer Verss. mit, die sich auf die Beteiligung der Mikroorganismen an den Entgiftungsvorgängen im Boden beziehen. Steriler und keimreicher Sandboden verhielt sich gegen Strychninlsgg. ganz gleich, so dafs es also für das Entgiftungsvermögen des Bodens nebensächlich zu sein scheint, ob viele Mikroorganismen, wie es in den oberen, oder sehr wenige, wie es in den tieferen Bodenschichten der Fall ist, vorhanden sind.

Gegenüber stärker konzentrierten (10 %ig.) Alkaloidlsgg. ist der Sandboden und vornehmlich der Humusboden gleichfalls befähigt, eine Zeit lang Entgiftung zu be-

wirken. Wurde eine 10%ig. Nikotinlsg. auf Sandboden gegossen, so erschienen die ersten Filtrate wasserhell, neutral, ohne Geruch und Geschmack, am darauffolgenden Tage aber war das Filtrat dunkelbraun, mit eigenartigem, dumpfem, keineswegs aber nikotinähnlichem Geruche begabt, dabei stark alk. und giftig. Obwohl zunächst auf die Ggw. eines Umwandlungsprod. des Nikotins, des Oxynikotins, geschlossen wurde, so zeigten bald die Eigenschaften des Filtrates, daſs man es hier doch mit dem Nikotin selbst zu thun habe. Humusboden bewies sich auch der 10% ig. Nikotinlsg. gegenüber wieder stärker entgiftend, als der Sandboden. Das von letzterem zurückgehaltene Strychninsulfat war selbst nach einem Jahre bei Zutritt von Luft noch nicht zers.

Die weiteren Verss. erstreckten sich auf die Filtration *pathogener Stoffe*, deren Erreger gerade im Erdboden eine besondere Lebensfähigkeit erkennen lassen. Hierzu erschienen die in Bouillon erzeugten Stoffwechselprodd. des an der Bodenoberfläche häufig aufgefundenen Tetanusbacillus als besonders geeignet. Auch hier erwies sich der Humusboden dem Sande überlegen. Neben den giftigen Stoffen hatten die Bodenarten auch noch die in der Bouillon vorhandenen Peptone absorbiert. Schlieſslich kommt Vf. auf seine frühere Ansicht [**92**. II. 625] zurück, daſs die Entgiftung durch Absorption hervorgerufen sei. (Naturw. Wochenschr. **7**. 515—18. 527—29. Berlin, Landw. Hochsch.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Eug. Bruck, *Die Abwässerreinigung der Cellulosefabriken und die Papierleimung.* Versetzt man die sauren oder neutralen Sulfitcelluloseabwässer mit Hautleim (Lederleim), so bildet sich sofort eine starke milchige Trübung der Gerbsäureleimverb., die beim Umrühren zusammengeht und so stark klebt, daſs sie mit dem Rührstab aus der Fl. völlig entfernt werden kann. Bester Knochenleim giebt einen weniger unl. und weniger klebenden Nd. Aus der gerbstofffreien, entfärbten und geklärten Fl. fällt $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4$ Extraktivstoffe in Gestalt eines ebenso unl. und klebenden Nd. aus, der jedoch im Gegensatz zu dem ersten leimartigen Nd. mehr gummiartig aussieht. Beide Ndd. sind unl. in neutralen und sauren Fll., l. dagegen in alkal. Lsgg. — Die gereinigte Ablauge ist fast farblos und riecht nur noch nach SO_2. Man neutralisiert sie nun mit $CaCO_3$ (oder $MgCO_3$, $BaCO_3$) und zieht die neutrale Fl. ab. — Nach diesem Verf. ist ca. $^1/_4$ der organ. Stoffe der Sulfitcelluloseablauge entfernt, und die gereinigte Lauge schimmelt nicht mehr an der Luft. $CaCO_3$ wird allmählich in $CaSO_3$ übergeführt und kann wieder verwendet werden. — Die Darst. von Leimungsstoffen aus den gerbstoffhaltigen Celluloselaugen und tierischem Leim u. ihre Verwendung zur Papierleimung haben schon AD. LEONHARDT, A. MITSCHERLICH und SAXL u. OBERLÄNDER empfohlen; als seine Neuerungen bezeichnet Vf. erstens die Fällung mit Hautleim, zweitens die Fällung mit Alaun und drittens die Neutralisation mit Schlemmkreide. (ChZ. **16**. 1782—83.) HEFELMANN.

V. Budde, *Die Entfernung der Abfallstoffe in Kopenhagen.* Man hat in Kopenhagen versucht, den Hausunrat in einem FRYER'schen Ofen zu verbrennen, wobei es sich aber zeigte, daſs die M. ohne Zusatz von besonderem Brennmaterial nicht brennen konnte; erst nach Zufügen von 25% Koks gelang die Verbrennung. Besonders ist es die Beimischung von Sand und Asche, welche die letztere verhindert, und wenn diese Substanzen in einer Menge von 20—25% von der übrigen M. abgesiebt wurden, so konnte diese letztere ohne weiteres brennen. Die abgesiebte Quantität org. Stoffe betrug 11—18,3%; dieselben wurden beim Freiliegen stark übelriechend, während gleichzeitig die Temperatur im Innern der M. infolge von Gärung bis zu 54° C. stieg. Diese M. lieſs sich jedoch innerhalb von 3 Stdn. reinigen, sobald man

bei passender Einrichtung des Ofens die Verbrennungsgase über und unter dieselbe leitete. Die gesamten Ausgaben für die Einrichtung und Erhaltung des Ofens, zu ca. 1 M. pro Tonne berechnet, sind sehr kostspielig.

Vf. empfiehlt, die *Kehrichtmassen* in 4—6′ hoher Schicht auf den Feldern auszubreiten und mit Dammerde oder dem abgeschälten Rasen zu bedecken. Dadurch wird das Entweichen übelriechender Gase verhindert, und die Zers. der org. Stoffe verläuft unter der Form der geruchlosen Verwesung. Damit die „Mineralisierung" der org. Substanzen so schnell und vollständig als möglich von statten gehe, soll die M. in einer nicht zu dicken Schicht abgelagert werden, und wenn das Grundw. sehr hoch steht, soll für dessen Ableitung durch Drainage oder durch einfache Fassinierung gesorgt sein. Das Feld muſs mit passenden Anpflanzungen versehen werden.

Die *Entfernung der Fäkalien* geschieht mittels eines Tonnensystems mit Abfuhr, das zwar bisher noch verschiedene Mängel besitzt. Die Zus. der Fäkalstoffe ist folgende: W. 88,41 %, org. Subst. 9,364 %, m. S. l. org. Subst. 1,873 %, in S. unl. 0,353 %, N 0,6%, P_2O_5 0,473% und K_2O 0,371%. Die Fäkalien werden innerhalb der Stadt in groſsen Behältern mit Betonmauern gesammelt; die Bassins älteren Ursprungs sind aber einfache Gruben in dem aus fast reinem Lehm bestehenden Boden, ohne Auskleidung irgend welcher Art, aber mit hölzernen Bohlen überdeckt. Vf. hat unters., in wie weit der Boden von diesen letzteren Behältern aus durch Aussickern der Fäkalien verunreinigt wird. Es wurden Bodenproben (A und B) aus 6 und 12′ Entfernung von der Wand eines Behälters entnommen, eine dritte Vergleichsprobe (C) aus einer etwas gröſseren Entfernung. Die Bodenproben waren geruchlos und enthielten P_2O_5: A. 1,644 %₀₀, B. 0,920 %₀₀ und C. 1,120 %₀₀, NaCl: A. 0,76 %₀₀, B. 0,877 %₀₀ und C. 0,877 %₀₀. (Ugeskr. for Läger **26**. Nr. 15—18; Hyg. Rundschau **2**. 1044—45. 1/12. 92.) PROSKAUER.

R. Baumeister, *Vergleich von Flufsverunreinigungen.* Um im voraus sagen zu können, ob die Einleitung städtischer Effluvien in einen Flufslauf zulässig sei oder nicht, bringt Vf. die Berechnung des *„Verunreinigungskoeffizienten"*, dessen Formel $\frac{Qv}{E(1+c)}$ ist, in Vorschlag: Q bezeichnet die Wassermenge des Flusses bei niedrigstem Wasserstande in Kubikmetern pro Tag = 86400 q, wenn Q die Wassermenge pro Sekunde ist; v bedeutet die mittlere Geschwindigkeit des Flusses in Metern pro Sekunde. Die Selbstreinigung erfolgt um so leichter, je gröſser die Wassermenge und die Flufsgeschwindigkeit ist. Letztere soll nach PETTENKOFER nicht geringer sein, als die des Kanalwassers, sie darf aber nach Vf. keinesfalls viel unter 0,6 m, der geringsten für Kanäle zulässigen Geschwindigkeit herabgehen, weil sonst ein Absitzen der suspendierten Teile und damit Flufsverschlammung erfolgt. Für die Verunreinigung des Flusses giebt die Einwohnerzahl E den besten Ausdruck; es kommt hierbei weniger die Menge des Kanalwassers, als vielmehr die in demselben vorhandene Unratmenge (d. h. die gelösten u. suspendierten organischen Stoffe) in Betracht.

Nach den Erfahrungen, die man bei Städten mit vollständigem Schwemmsystem über Menge und Beschaffenheit des Kanalwassers gemacht hat, berechnet sich die pro Kopf und Tag gelieferte Unratmenge in obigem Sinne auf durchschnittlich 100 g, etwa die Hälfte davon kommt auf die Fäkalien. Bei der Berechnung des „Verunreinigungskoeffizienten" muſs der Anteil der Bevölkerung, welcher seine Fäkalien planmäſsig in die Kanäle bringt (= c der obigen Formel) ermittelt werden; bei Städten mit reiner Abfuhr ist $c = 0$, bei solchen mit vollständigem Schwemmsystem = 1. Vf. hat hiernach für 16 kanalisierte Städte den Verunreinigungskoeffizienten (s. Tabelle auf S. 223) berechnet. Nach der Berechnung ist 5 die niedrigste Grenze, welche von dem Koeffizienten erreicht werden muſs, um Kanalwasser unmittelbar in den Flufs leiten zu dürfen. Die Formel muſs durch weitere Erfahrungen ergänzt, bezw. durch Heranziehung noch anderer Faktoren verbessert werden.

Stadt	*Fluſs*	*Q*	*v*	*E*	*c*	*Koeffizient*
Breslau	Oder	20	0,7	335 000	1	1,8
Paris	Seine	45	0,13	2000 000	0,3	1,9
Cassel	Fulda	12	0,4	72 000	0,8	3,2
Stuttgart	Neckar	13	0,6	140 000	0	4,8
Prag	Moldau	30	1,2	283 000	0,9	5,8
Neiſse	Bielearm	2	0,97	13 000	1	6,5
Dresden	Elbe	50	0,5	276 000	0,1	7,1
München	Isar	42	1,05	345 000	0,5	7,4
Frankfurt	Main	47	0,6	177 000	0,7	8,1
Magdeburg	Elbe	120	0,58	203 000	0,9	15,6
Würzburg	Main	30	0,8	60 000	0,8	19,2
Budapest	Donau	700	1,0	420 000	1	72
Basel	Rhein	385	1,08	70 000	0,3	395
Mainz	Rhein	500	0,7	72 000	0	420
Linz	Donau	520	1,1	40 000	1	617
Heidelberg	Neckar	32	0,7	32 000	0	60,5

(DVG. **24**. 467—70.) PROSKAUER.

A. Hebebrand, *Über die Veränderungen des Brotes beim Schimmeln.* Die Veranlassung zu den Vers. ergab ein Fall aus der Praxis der Nahrungsmittelkontrolle. Von einem Handelschemiker war in einem stark verschimmelten Brote ein Gehalt von 20% Proteïn gefunden u. aus diesem Befunde auf einen erheblichen Zusatz von Bohnenmehl geschlossen worden. Bei der Unters. des Brotes gelangten hauptsächlich Penicillium glaucum und Mucor Mucedo zur Entwicklung. Ein Vers. wurde mit einer Reinkultur des ersteren angestellt u. das Fortschreiten der Zers. des Substrates durch Wägung der gebildeten CO_2 ermittelt. Zum gröſsten Teil sind es die Kohlehydrate, welche den Lebensprozeſs der Schimmelpilze unterhalten. Die Hauptmenge jener geht in CO_2 und W. über, ein kleiner Teil liefert das Material zur Neubildung von Fett und Rohfaser. Durch die Zers. der Kohlehydrate wird der Gehalt an Rohproteïn (N × 6,25) indirekt ein bedeutend höherer, u. scheint es, als ob die Proteïnsubstanzen fast unverändert in den Pilzkörper übergehen. Ein bedeutender Teil des N ist in Form von Zersetzungsprodukten vorhanden gewesen. So z. B. enthielt frisches Brot 11,87% Rohproteïn, 11,09% Reinproteïn und 0,78% Amide, verschimmeltes Brot 23,83% Rohproteïn, 19,35% Reinproteïn und 4,48% Amide etc. (auf Trockensubstanz berechnet).

Der mit einer Reinkultur von Penicillium glaucum angestellte Vers. (47,65 g Brot) lieferte bei 3 Wochen langer Dauer 21,5 mg CO_2 pro Stunde; A. wurde nicht aufge-

	Reines Brot		Verschimmeltes Brot	
	frisch	trocken	frisch	trocken
Wasser	40,43	—	40,43	—
Rohproteïn	7,11	11,92	7,00	17,13
Reinproteïn	(6,95)	(11,67)	(6,10)	(14,92)
Wasserlösl. Proteïn	(1,14)	(1,92)	(2,10)	(5,15)
Maltose	0,92	1,54	0,20	0,50
Dextrin	4,78	8,02	4 85	11,86
Stärke	45,72	76.75	25,98	63,52
Fett	0,15	0,26	0,86	2,11
Reinasche	0.86	1,44	0,99	2,41
Rohfaser	0,03	0.05	1.01	2,47
	100,00	100,00	81,32	100,00

funden. Der durch Schimmeln verursachte Verlust an Trockensubstanz betrug 18,69 % und verteilt sich auf die einzelnen Bestandteile im Sinne vorstehender analytischer Befunde.

Eine Bildung von NH_3 wurde nicht konstatiert. Auffallend ist, dafs der Gehalt an Dextrin bei dem reinen und verschimmelten Brote fast derselbe ist, obwohl Penicillium sowohl Diastase-, als Invertinbildner ist. Es scheint die Stärke nicht direkt in CO_2 und W., sondern zuvor in Dextrin und Maltose gespalten zu werden, da letztere durch Inversion Dextrose liefert. Eine Aufspeicherung dieser Stoffe findet nicht statt, sondern sie werden sogleich bei ihrer Bildung von dem Pilz resorbiert. Aufserdem gelang es Vf., flüchtige Säuren, Mannit und Oxalsäure nachzuweisen. Mannit ist als Bestandteil des Penicillium glaucum von MÜNTZ festgestellt worden. Vf. erhielt diese Verb. durch Behandeln des Brotes mit h. A. u. Tierkohle, Reinigen des alkoh. Extraktes mit Ä. u. Krystallisation des Rückstandes aus A. u. W. Durch diese Operation wurde der Mannit von einer eigentümlichen Substanz getrennt, deren h. wss. Lsg. beim Erkalten gallertartig erstarrt. (Hyg. Rundsch. **2**. 1057—62. 15/12. 92. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Carl Ochsenius, *Salz ist Wärmeersatz.* Vf. faſst in diese Worte das Resultat der Arbeiten von W. SPRING und LUCION: *Über die Entwässerung des Kupferoxydhydrats bei Gegenwart von Wasser* (**92**. II. 895) zusammen und glaubt, dafs die Erkenntnis dieser entwässernden Wirkung von Salzlsgg. in der Geologie vielfach neues Licht über die Entstehung wasserfreier Mineralien in sedimentären Schichten verbreiten werde. Vielleicht hängt auch die Entstehung des Erdöls (**92**. II. 595) mit einer derartigen Wirkung von Salzlsgg. zusammen. Besonders für die Erklärung der Erzlagerstätten dürfte die SPRING'sche Entdeckung von Wichtigkeit sein. Der Mangel an Salz in den Schweizer Alpen fällt mit dem Mangel an Erzlagern zusammen. In der petrogenetischen Geologie spielt der Faktor „Zeit" eine grofse Rolle, SPRING hat gezeigt, dafs Salz Wärme u. Zeit ersetzen kann. (ChZ. **16**. 1953—54.) MUHLERT.

A. Michel-Lévy, *Über ein neues Vorkommen von Andalusit in den Gesteinen der Kohlenformation des Beaujolais.* Der Andalusit bildet kleine, 1—3 mm grofse Sphärolithe in einem mit Kulmversteinerungen versehenen Thonschiefer, dessen schwarzer Glimmer fast vollständig in Chlorit, Sericit und Eisenglanz zersetzt ist. (BMfr. **15**. 121—22. 26/10. [12/5.*] 92. Paris.) NIES.

Ch. Friedel, *Über Schwefelkrystalle in einem zersetzten Eisenkies.* Ein mit dem früher beschriebenen Vorkommen von Meimac (**92**. I. 310) sehr ähnliches Vorkommen sammelte J. G. DA COSTA SENA an verschiedenen Punkten der brasilianischen Provinz Minas Geraes. (BMfr. **15**. 123. 26/10. [12/5.*] 92.) NIES.

A. Damour, *Über die Anwendung des Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien.* Ein Gemenge von Jodkalium mit Salzsäure ist für einige Sesquioxyde und Superoxyde ein kräftiges Reduktionsmittel, eine Rk., die sich durch die Entwicklung von Joddämpfen andeutet. Als zersetzbar werden angeführt: *Eisenglanz, Magneteisen, Hammerschlag, Titaneisen, Ceroxydoxydul, Stiblith.* Auch *Glaukonit* ist unter Abscheidung von Kieselsäure zers.; ebenso die Schwefel-, Antimonschwefel- und Arsenschwefelverbb. unter Abscheidung von H_2S. (BMfr. **15**. 124—25. 26/10. [9/6.] 92. Paris.) NIES.

E. Jannettaz, *Notiz über den pyrenäischen Granat.* Der Vf. analysierte kleine Rhombendodekaeder aus der Umgegend von Barèges. Die Analyse ergab nach Abzug von 2,6 % W. und 2,3 % kohliger Substanz:

SiO_2	Al_2O_3	X[1])	MgO	CaO	Summe	D.
39,4	10,0	18,6	1,0	31,21	100,21	3,7.

[1]) Eisenoxyde (die Oxydationsstufe ist wegen der Anwesenheit der kohligen Substanz nicht sicher zu bestimmen).

Hiernach handelt es sich um einen zwischen Melanit und Grossular stehenden Granat. Die kohlige Substanz ist, wie der Vf. in einer früheren Arbeit (**92.** II. 845) schon zeigte, das färbende Prinzip der die Granaten enthaltenden schwarzen Kalke. (BMfr. **15**. 127—31. 26/10. [9/6.*] 92. Paris.) NIES.

E. Jannettaz, *Notiz über den schwarzen, Smaragde führenden Kalk von Muso, Neu-Granada.* Der genannte Fundort liefert die Smaragde, von krystallisiertem Quarz, Eisenkies, Parisit und schwarzen Dolomitrhomboedern begleitet, auf Gängen, deren Hauptmasse von einem schwarzen Kalke gebildet wird und die in einem ebenfalls schwarzen Kreidekalk aufsetzen. Der Vf. wies nun auch hier, wie früher (**92.** II. 845) für die schwarzen Kalke der Pyrenäen, nach, daſs das Pigment ein Anthracit sei, der sich in zur Unters. hinreichender Menge isolieren lieſs. Wenigstens für die schwärzlich grünen Smaragde, die sich neben den smaragdgrünen finden, ist der Vf. geneigt, ebenfalls einen Gehalt an Anthracit anzunehmen, wie denn schon LÉVY die Färbung der Smaragde von Muso mit dem von ihm zu 0,12% gefundenen Gehalt an organischer Substanz in Zusammenhang brachte, während WÖHLER für diese und andere Smaragde im Chromgehalt das färbende Prinzip nachwies. Noch untersuchte der Vf. die schwarzen Glimmerschiefer des Berges Zabara in Oberegypten, des schon den Alten bekannten Fundortes der Smaragde, aber mit negativem Resultate: die Erhitzung in Sauerstoff gab keinerlei Rk. auf Kohlensäure. (BMfr. **15**. 131—33. 26/10. [9/6.*] 92. Paris.) NIES.

Michel-Lévy und **Munier-Chalmas**, *Denkschrift über die verschiedenen Formen der Aggregierung beim Quarz. Mit 29 Figg. und 4 Tfln. (Mikrophotographien).* Als besondere Aggregierungsformen der einheitlichen Mineralspezies Quarz werden *Chalcedon*, *Quarzin* u. *Lutecin* unterschieden. *Chalcedon* hat (wie die beiden anderen Unterspezies) einen nur kleinen Axenwinkel u. eine positive Bisectrix; die Individuen sind Fasern, welche der Länge nach auslöschen; die einfachste Aggregierung des Chalcedons liefert die *Sphärolithe*. *Quarzin* teilt mit Chalcedon alle Eigenschaften, nur findet die Streckung und Verwachsung der Individuen in einer solchen Richtung statt, daſs sie senkrecht zur Längsrichtung auslöschen; für die Aggregate wird der Name *Quarzit* gebraucht. *Lutecin* endlich werden die Individuen eigentümlich aggregierter Gruppen genannt, die sich im Pariser Grobkalk vorfinden, und für welche der Name *Lutecit* gebraucht wird. Ihre chemische Identität mit den übrigen Qaarzmodifikationen wird nachgewiesen und das Charakteristische in der Richtung der Streckung und Verwachsung der Individuen, einer intermediären zwischen derjenigen des Quarzins und des Chalcedons, gefunden. (BMfr. **15**. 159—90. 26/10. [7/7.*] 92. Paris.) NIES.

A. Dubois, *Darstellung des Leucits, Kaliumkryoliths und Kaliumnephelins.* Durch Einw. von Kieselsäure oder Kaliumfluorsilikat auf Thonerde bei Ggw. von Fluorkalium entsteht bei geringerer Dauer der Rk. *Leucit* (Nr. 1), bei längerem Schmelzen *Kaliumnephelin* (Nr. 2), im ersteren Falle daneben *Kaliumkryolith* (Nr. 3). Der Leucit bildet bis 2 mm groſse Pseudotrapezoeder. Der Nephelin krystallisiert im Gegensatz zu dem natürlichen Natriumnephelin rhombisch, besitzt aber die Neigung zu einer pseudohexagonalen, dem Aragonit ähnlichen Zwillingsbildung (wenn anders die Annahme richtig ist, daſs die letztere Bemerkung im Original an einer falschen Stelle steht und sich auf den Kaliumnephelin bezieht, während sie dort an den Kryolith angeknüpft ist. D. Ref.). Der Kryolith (Nr. 3) bildet dendritische Krystalle senkrecht zu einer zentralen Axe geordnet. Die Analysen ergaben:

	SiO_2	Al_2O_3	Al	K_2O	K	F	Summe
1.	55,1	23,6	—	21,2	—	—	99,9
2.	37,9	32,8	—	28,8	—	—	99,5
3.	—	—	10,5	—	45,3	44,2[1])	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

(BMfr. **15**. 191—93. 26/1. [7/7.*] 92. Paris.) NIES.

L. Bourgeois, *Darstellung von Titanaten.* Der Vf. erhielt bei dem Schmelzen von Manganchlorid mit Titansäure hexagonale Tafeln von $MnTiO_3$, aus oR.R gebildet und mit HAMBERG's kürzlich beschriebenem *Pyrophanit* identisch. Die Anwendung anderer Chlorüre lieferte $NiTiO_3$, $CoTiO_3$, $FeTiO_3$ und $MgTiO_3$, sämtlich durch ihre Krystallform mit den Oxyden $(R_2^{VI})O_3$ isomorph. Speziell das Eisentitanat ist schwarz und magnetisch in vollkommener Übereinstimmung mit dem natürlichen *Titaneisen.* (BMfr. **15**. 194—95. 26/10. [7/7.*] 92. Paris.) NIES.

L. Michel, *Über einige Mineralien aus der Umgegend von Thiviers, Dordogne.* In Serpentin, der Talkschiefer eingelagert ist, finden sich *Achate* von verschiedener Farbe, vorwiegend rote, und in Hohlräumen von Quarzgängen, die den Talkschiefer durchsetzen, tritt *Amethyst* auf, mitunter ganz durchspickt mit *Göthit*, einem Vorkommen, das man nach einer Insel im Onegasee mit dem Namen *Onegit* belegt hat, sehr ähnlich. (BMfr. **15**. 195—96. 26/10. [7/7.*] 92. Paris.) NIES.

F. Fouqué, *Über einen dunklen Glimmer mit grofsem Axenwinkel vom Mont Dore, sowie über die Veränderungen, die an ihm durch die Einwirkung kochender Salzsäure herbeigeführt werden.* In den Trachyten des Mont Dore finden sich zweierlei dunkelbraune Glimmer vor; ein gewöhnlicher *Biotit* mit kleinem Axenwinkel u. ein *Anomit* mit $2E = 68°$, $2V = 41°$ entsprechend. Wird der letztere mit Salzsäure gekocht, so entfärbt er sich und wird gleichzeitig weniger doppeltbrechend bis zur Einaxigkeit bei vollständiger Entfärbung. Da die Einw. der Salzsäure sich nur langsam vollzieht und von den Rändern nach der Mitte fortschreitet, so kann man an einem und demselben Stücke die verschiedenen Stadien der Ausbleichung und der Verringerung des Axenwinkels beobachten. Weniger häufig als in den Trachyten des Mont Dore findet sich der fragliche Glimmer in denen des Cantals, sowie bei Thiézac im Croizet und in mehreren Ganggesteinen des Lioran. (BMfr. **15**. 196—97. 26/10. [7/7.*] 92. Paris.) NIES.

E. Porcher, *Über den Epidot. Mit 4 Figg.* Der Vf. macht den Vers., einen Teil der am Epidot beobachteten Flächen mit sehr komplizierten Parameterverhältnissen auf einfachere unter Annahme von Zwillingsbildungen zurückzuführen. Er wendet sich dabei namentlich gegen BÜCKING's Arbeit (1878. ZKr. **2**. 321) und gegen die grofse Anzahl der von diesem unterschiedenen Formen. (BMfr. **15**. 197—204. 26/10. [7/7.*] 92. Paris.) NIES.

L. Michel, *Darstellung von Rutil.* Man erhitzt einige Stunden lang in einem Graphittiegel auf ungefähr 1200° ein inniges Gemisch von 1 Teil Titaneisen mit $2^1/_2$ Teilen Pyrit. Nach dem Erkalten hat man eine leicht zerbrechliche krystallinische M., die alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Pyrrhotins hat. Die M. ist von Hohlräumen durchsetzt, an deren Wandungen sich Rutilkrystalle befinden. Durch Behandlung mit verd. HCl kann man sie vollständig isolieren. Die künstlichen Rutilkrystalle bilden quadratische Prismen, die nach der Zone mm (110) ($1\bar{1}0$) verlängert sind und die Flächen m (110) und h^1 (100) tragen. Es wurde gefunden:

$$mh^1\ (110)\ (100) = 134° 57'; \quad h^1h^1\ (100)\ (\bar{1}00) = 90°.$$

Die Krystalle sind einachsig u. positiv, sie sind tiefblau mit lebhaftem Diamantglanze, unschmelzbar vor dem Lötrohre und unangreifbar durch Säuren. Härte 6, D. 4,28. Die Analyse ergab 99,14 TiO_2 mit Spuren von Schwefeleisen. Erhitzt man die Krystalle in einer oxydierenden Atmosphäre, so nehmen sie die den meisten

natürlichen Rutilen eigentümliche rote Färbung an. Der künstliche Pyrrhotin bildet krystallinische Massen von blätterigem Gefüge und bronzegelber Farbe, schwach auf die Magnetnadel wirkend. Härte 4, D. 4,5, Zus. der Formel Fe_3S_4 entsprechend. (Cr. **114**. 1020—21. [5/12.* 92.].) SACHSSE.

Hans Schulze, *Cuprojodargyrit, ein neues Mineral.* Unter den Erzstufen der Grube San Augustin bei Iquique kommt nicht selten Jodsilber vor, welches sich wahrscheinlich aus Silberkupferglanz (Stromeyerit) in der Weise gebildet hat, dafs sich das Chlor der eindringenden salinischen Laugen mit dem Kupfer zu Atakamit, das Jod mit dem Silber zu Jodargyrit vereinigte. Daneben fand Vf. ein neues Mineral, welches er als Kupfersilberjodid erkannte und Cuprojodargyrit nannte. Dasselbe ist schwefel- bis pommeranzengelb, von fett- bis diamantartigem Glanz, etwas härter und weniger milde als Jodargyrit, durchscheinend und von kleinmuscheligem, etwas splitterigem Bruch. Im Röhrchen erhitzt, wird es, wie Jodsilber, erst orange, dann ziegelrot, nach dem Erkalten kehrt die gelbe Farbe wieder. Bei weiterem Erhitzen und Schmelzen behält es jedoch nicht die Tropfenform, sondern breitet sich an den Wänden aus. Gleichzeitig entwickelt sich Jod, und nach dem Erkalten bleibt ein graugrüner Flecken zurück, bestehend aus Jodsilber u. fein verteiltem CuO. Auf Kohle vor dem Lötrohr giebt es einen gelblichen, flüchtigen Beschlag von Kupferjodür u. färbt die Flamme grün mit blauem Rande. Das Mineral hat die Zus. CuJ.AgJ, es enthält Spuren von Jodquecksilber. Es findet sich in 1 mm dicken Trümmern, die, von einem Beschlage von Atakamit unterlagert, dichten, graugrünen bis schwarzen Kalkstein durchziehen. (ChZ. **16**. 1953. Oktober. 1892. Santiago.) MUHLERT.

C. Friedel, *Vorkommen von Diamant im Meteoreisen von Cañon Diablo.* In diesem Meteoreisen sind schwarze Körner gefunden worden, die nach ihrem Härtegrade für Diamanten gehalten wurden (vgl. **92**. I. 870). Es schien indes wichtig diesen Befund auch auf andere Weise zu bestätigen, u. Vf. hat daher die Diamanten aus dem Eisen auf chemischem Wege isoliert. Er erhielt dabei eine dunkelgraubraune Masse von lebhaftem Glanze, ohne Krystallform, den sog. Carbonados ähnlich, die beim Verbrennen vollständig zu CO_2 verbrannte und nur eine Spur Asche zurückliefs, mit einem D. etwas gröfser als 3,3. (Cr. **115**. 1037—41. [12/12.* 92.].) SACHSSE.

B. Kosmann, *Über die Zusammensetzung des ungarischen Rohpetroleums.* In der Nähe von Mezö bei Mannaros-Sziget in Ungarn findet sich Petroleum, von welchem zwei Proben durch MOSCHELES untersucht wurden:

I D. 0,8166			II D. 0,8331	
K.	Prozente	D.	Prozente	D.
36—150	—	—	6,60	1,0 (Wasser)
120—150	13,80	0,714	} 9,84	0,7486
150—200	18,53	0,770		
200—250	21,80	0,810	26,63	0,7874
250—300	9,13	0,824	18,56	0,8223
300—380	19,20	0,852	27,98	0,8488
Teer	17,54	—	10,39	—

Das Rohöl I würde demnach in den vier ersten Fraktionen 63,26% Leuchtöle und daneben 19,20% Schmieröle liefern, aus denen sich Vaseline gewinnen läfst. Der Teer giebt an Ä. 37% seines Gewichtes Normalparaffin ab. Von dem Rohöl II besteht das Produkt, D. 0,8488, fast ganz aus Vaseline. und daneben liefern die vier ersten Fraktionen 58,91% Leuchtöle. Arbeiten zur Ausbeutung der Lagerstätte sind in Vorbereitung. (BHZ. **61**. 465. 23/12. 92.) BODLÄNDER.

Konrad Natterer, *Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeere.* Im Anschlusse an seine früheren Unterss. (92. I. 871) teilt Vf. in der vorliegenden Schrift die Ergebnisse mit, die er auf der zweiten Reise des österreichischen Schiffes Pola im Jahre 1891 gewonnen hat. Das Programm der chemischen Arbeiten erfuhr insofern eine Erweiterung, als außer den an verschiedenen Stellen u. Tiefen geschöpften Wasserproben auch Grundproben analysiert wurden, die entweder das Lot oder das Schleppnetz heraufgebracht hat. Die Ergebnisse dieser Forschungen sind ohne Begleitung von zusammenfassenden Bemerkungen in zahlreichen Tabellen niedergelegt. Als Anfang enthält die Schrift eine Unters. über die Quelle der Arsenalwasserleitung in der Sudai-Bai auf der Insel Kreta. (Sep.v.Vf. Wien 1892. 1—16; MCh. 13. 873—908.) Sachsse.

Analytische Chemie.

J. Graftiau, *Neuer Extraktionsapparat für die Bestimmung der Fette.* Der neue Extraktionsapparat des Vfs. zeichnet sich dadurch aus, daſs alle Korkstopfen vermieden sind, das zur Aufnahme der Fettlösung u. Wägung des Rückstandes bestimmte Kölbchen vor Anschmutzung bewahrt bleibt, daſs in dem Apparate selbst die Zurückgewinnung des Äthers leicht bewerkstelligt werden kann und er selbstverständlich auch automatisch und kontinuierlich arbeitet. Der mit Überlaufheber versehene eigentliche Extrakteur *A* ruht vermittels seines dreimal eingekerbten Randes *B* (vgl. nebenstehende Ansicht von oben) auf drei korrespondierenden Ansätzen in dem gläsernen Mantel *E*. Dieser ist oben an den Kühler *F* angeschmolzen, unten steht er in einer mit Quecksilber zu füllenden Rinne *H*, welche den oberen Rand eines kleinen eisernen, emaillierten Gefäſses *G* umgiebt. In diesem durch eine kleine Gasflamme heizbaren Gefäſse steht das tarierte Kölbchen *J*, welches zur Aufnahme der Ätherfettlsg. bestimmt ist. Die zu extrahierende Substanz wird, in einer Papierpatrone eingeschlossen, in den Extrakteur *A* eingeführt. Die Art, wie der Apparat arbeitet, ergiebt sich aus der Figur. Ist die Extraktion vollendet, so ersetzt man den Extrakteur *A* durch das entsprechend geformte, aber unten geschlossene Gefäſs *J'*. Man erhitzt von neuem, und der aus *J* verdampfende Ä. sammelt sich nun in dem Gefäſs *J'* an. Man hat jetzt nur noch das Kölbchen *J* herauszunehmen, vollständig zu trock-

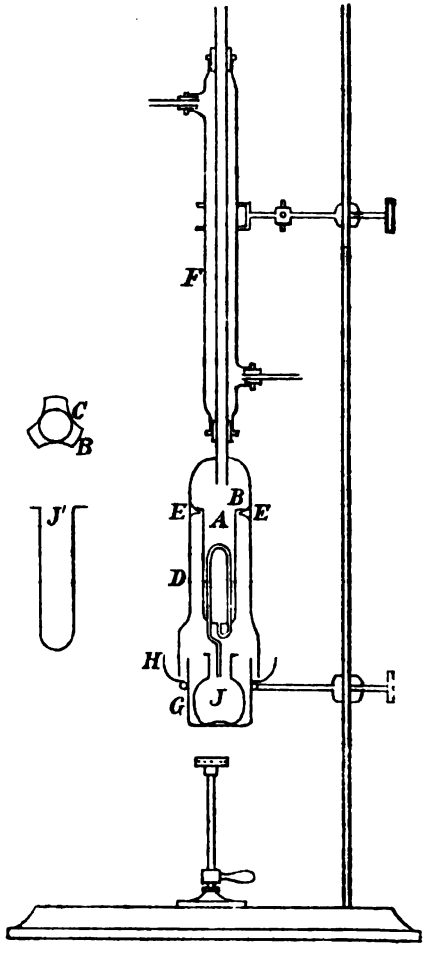


Fig. 6.

nen und zu wägen. Der Apparat ist zu beziehen für 20 Franks von GRAFTIAU in Gembloux (Belgien). (Sep. v. Vf. Brüssel 1892.) MUHLERT.

Julius Kühn, *Bodenuntersuchung*. Die dritte allgemeine Versammlung des Verbandes landwirtsch. Verss.-Stat. zu Bremen hatte im Jahre 1890 Beschlüsse über die Ausführung der Bodenuntersuchung gemacht, die Vf. in einigen Punkten abgeändert zu sehen wünscht. Die Vorschläge des Vfs. sind die folgenden:

1. Die zu untersuchende Bodenprobe wird in möglichst frischem Zustande so weit zerkleinert, daſs bei dem späteren Sieben auf einem 5 mm-Siebe nur Steine zurückbleiben. Sie wird dann gleichmäſsig an einem vor Staub geschützten Orte ausgebreitet, bis sie lufttrocken geworden ist. Hierauf wird sie gewogen und durch ein 5 mm-Sieb getrennt. Die auf dem Siebe bleibenden Steine (>5 mm) werden durch aufgegebenes W. von anhängenden Erdteilen gereinigt u. im lufttrockenen Zustande gewogen. Das Gewicht derselben wird in Prozenten des Gesamtbodens ausgedrückt.

2. Der durch das 5 mm-Sieb gefallene Boden besteht aus gröberen Gesteinsfragmenten und aus der Feinerde (<2 mm). Die ersteren werden bei den Schwemmlandsböden als Kies, bei Verwitterungsböden als Grus bezeichnet, und zwar als:

Grober Kies oder Grus bei einer Korngröſse von $<5—>3$ mm
Feiner „ „ „ „ „ „ „ $<3—>2$ „

Die Feinerde besteht aus gröberen und feineren Sanden u. aus den abschlämmbaren Teilen. Die Sande werden unterschieden als:

Sehr grober Sand (Grand)	bei	einer	Korngröſse	von	$<2—>1$ mm
Grober Sand	„	„	„	„	$<1—>0{,}5$ „
Feiner Sand	„	„	„	„	$<0{,}05—>0{,}25$ mm
Sehr feiner Sand	„	„	„	„	$<0{,}25$ mm

Die abschlämmbaren Teile sind u. d. Mikr. auf ihren Gehalt an gröſseren und kleineren Quarzstaubkörnchen, Glimmer, Thonteilchen etc. zu untersuchen.

3. Zur Ausführung der Unters. werden von dem durch das 5 mm-Sieb gefallenen steinfreien Boden bei feinerdigerer Beschaffenheit desselben 50 g, bei kies- oder grusreicheren Böden 100 g verwendet und zunächst in einer Porzellanschale mit 0,5 l W. unter häufigem Umrühren so lange im Sd. gehalten, bis alle Bodenteilchen völlig zerkocht sind. Nach genügendem Erkalten giebt man die zerkochte Bodenmasse durch ein 2 mm-Sieb in einen KÜHN'schen Schlämmcylinder ursprünglicher Konstruktion. Der auf dem Siebe zurückbleibende Rückstand wird über dem Cylinder sorgfältig mit der Spritzflasche abgespült und dann an der Luft getrocknet. Durch ein 3 mm-Sieb wird derselbe in groben Kies oder Grus (5—3 mm) u. in feinen Kies oder Grus (3—2 mm) getrennt, und jeder Teil für sich gewogen.

4. Zu der in den Cylinder gelangten M. giebt man so viel W., daſs dasselbe bis zu der 2 cm unter dem Rande angebrachten Marke reicht, und rührt ca. 1 Minute lang um. Dann zieht man den Rührstab schnell heraus und läſst das abfliefsende W. in den Cylinder tropfen. Diesen läſst man 10 Minuten lang ruhig stehen, zieht dann den Stopfen aus dem Tubus und läſst das trübe W. ablaufen, wobei man eine Probe in einem Reagensglase auffängt. Letzteres wiederholt man bei jedem folgenden Aufschlämmen und vereinigt die gleichgroſsen Proben in einem Becherglase. Nach Beendigung der Schlämmoperation wird der Inhalt des letzteren abfiltriert, die auf dem Filter bleibende M. innig gemischt und u. Mk. untersucht. Das Abschlämmen wird wiederholt, bis nach 10 Min. langem Stehen über dem Tubus keine schwebenden Bodenpartikelchen mehr wahrzunehmen sind.

5. Der im Schlämmcylinder zurückgebliebene Sand wird auf dem Wasserbade getrocknet, worauf man ihn vor der Wägung zur Aufnahme der Luftfeuchtigkeit

24 Stunden stehen läfst. Hierauf läfst man den Sand durch die Siebe gehen, um das Gewicht des sehr groben, groben, sehr feinen und feinen Sandes zu bestimmen. Die gefundenen Gewichtsmengen von Kies oder Grus und Sand sind in Prozenten des steinfreien, lufttrockenen Bodens auszudrücken. Die Menge der abschlämmbaren Teile ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewichte des steinfreien, lufttrockenen Bodens und dem Gewichte von Kies oder Grus und Sand.

Anstatt des in der eingangs erwähnten Versammlung gefafsten Beschlusses: „Zur chemischen Analyse nimmt man den durch trockenes Absieben mittels des 3 mm-Siebes erhaltenen Feinboden", empfiehlt Vf., ferner zu setzen: Zur chemischen Analyse nimmt man die durch trockenes Absieben mittels des 2 mm-Siebes erhaltene Feinerde". Eine ausführliche Begründung ist diesen Vorschlägen des Vfs. beigegeben. (Sep. v. Vf. 1—3. u. 1—4. Halle. 7/12. 92.) SACHSSE.

Georg Buchner, *Notiz zur Härtebestimmung des Wassers mittels Seifenlösung.* Bei der Härtebestimmung des W. mittels Seifenlsg. wird bekanntlich als Merkmal der Endreaktion ein ca. 5 Min. stehenbleibender Schaum angenommen. Vf. macht darauf aufmerksam, dafs eine so ausgeführte Bestimmung nur richtig ist, wenn sie bei 15° ausgeführt wird. Bei höherer Temperatur, schon bei 25°, ist der Schaum, selbst bei grofsem Überschusse der Seifenlsg. kaum eine Minute zu halten. (ChZ. **16**. 1954.) MUHLERT.

E. Breutel, *Kaliumdichromat als Urmafs für die Acidimetrie.* Zur Urtiterprüfung verwendet man ein wie folgt bereitetes Präparat: Man erhitzt das grob gepulverte $K_2Cr_2O_7$ unter Umrühren bis zum Braunwerden und beginnendem Schm., wägt nach dem Erkalten im Exsikkator 2 g ab, l. in wenig W., setzt etwas Phenolphtaleïnlsg. hinzu und läfst nun aus einer Bürette $Ba(OH)_2$-Lsg. in etwa $\frac{n}{4}$- oder $\frac{n}{5}$-Stärke zufliefsen bis zum Farbenumschlag. Die Erscheinungen gleichen denen bei der Titrierung der Chloride mit $AgNO_3$-Lsg. bei Ggw. von K_2CrO_4; zuletzt wird die Farbe braunrot, nach ca. 10 Stdn. Absetzen ist die überstehende Lsg. rot, während die gelbe Farbe der H_2CrO_4 in den Nd. eingegangen ist. Man berechnet aus dem Vers. den alkalimetrischen Wert des Barytwassers und stellt darauf andere Säuren ein. (Jedenfalls ist bei dieser Urtiterstellung zu berücksichtigen, dafs das $K_2Cr_2O_7$ des Handels oft K_2SO_4 enthält, das zu Fehlern Veranlassung geben würde. D. Ref.) (BÖF. **16**. 142; ChZ. **16**. Rep. 329.) HEFELMANN.

Syssoyeff, *Gasvolumetrische Bestimmungsmethode des Nickels.* Vf. hat ein neues, schnell ausführbares und dabei genaues Verf., Ni auf gasvolumetrischem Wege zu bestimmen, ausgearbeitet, welches darauf beruht, dafs Nickeloxyd und Wasserstoffsuperoxyd sich nach der Gleichung:

$$Ni_2O_3 + H_2O_2 = 2NiO + H_2O + O_2$$

gegenseitig unter Freiwerden von Sauerstoff reduzieren. Um das Nickel in seine Oxydationsstufe überzuführen, behandelt Vf. die mit KOH versetzte Lsg. des Kaliumnickelcyanürs mit Chlor.

$$2K_2NiCy_4 + 3KClO + 6Cl_2 = 7KCl + 8CyCl + Ni_2O_3.$$

Das K_2NiCy_4 kann aus jedem beliebigen Nickelsalz leicht durch Versetzen mit Cyankalium bis der zuerst entstehende Niederschlag von $NiCy_2$ sich eben wieder auflöst, erhalten werden. Zur gasvolumetrischen Bestimmung dient das etwas modifizierte LUNGE'sche Nitrometer. *c* ist das Zersetzungsgefäfs, von seinem Halse geht das Rohr *i* bis fast auf den Boden der Flasche *b*, die zur Aufnahme des Wasserstoffsuperoxyds bestimmt und mit dem Druckballon *a* aus Gummi versehen ist. Ist durch Druck auf *a* Fl. von *b* nach *c* hinübergedrückt, so füllt sich *a* beim Nach-

lassen des Druckes von selbst mit der aus c vertriebenen, durch i zurück entweichenden Luft, so daſs das Volum der im Apparat eingeschlossenen Luft keine Veränderung erleidet. e ist die in Fünftel ccm vom Hahn o an geteilte Meſsbürette, f der Regulator, g das Druckgefäſs. l, m, n starke Gummischläuche, h ein T-Rohr. Man füllt zunächst den Apparat durch das Rohr g bei offenen Hähnen o und p mit Quecksilber und schlieſst die Hähne. Man berechnet sich nun, wie viel ccm mit Wasserdampf gesättigter Luft bei der herrschenden Temperatur und Barometerstand einem Volum von 100 ccm Normalluft, das h. trockener Luft bei 0° unter einem Druck von 760 mm, entsprechen würden, nach der bekannten Formel:

$$V = \frac{V_0 . 760(1 + 0{,}00367 \times t)}{H - h},$$

wo V_0 das Normalvolum (in diesem Falle 100 ccm) V das gesuchte Volum, H der Barometerstand, t die herrschende Temperatur und h die Tension des Wasserdampfes bei $t°$ ist. Gesetzt $V = 125{,}5$, so läſst man nun durch den Hahn p so viel mit Wasserdampf gesättigte (durch Leiten durch eine Waschflasche) Luft in den Regulator f eintreten, indem man g entsprechend senkt, und schlieſst wieder p. Führt man nun in e ein beliebiges Quantum feuchte Luft ein u. erhöht durch Heben von g den Druck derartig, daſs in f die 125,5 ccm auf das Normalvolum von 100 ccm reduziert werden, so wird auch in e das Gas auf sein Normalvolum reduziert sein, vorausgesetzt natürlich, daſs in e u. f das Quecksilber gleich hoch steht.

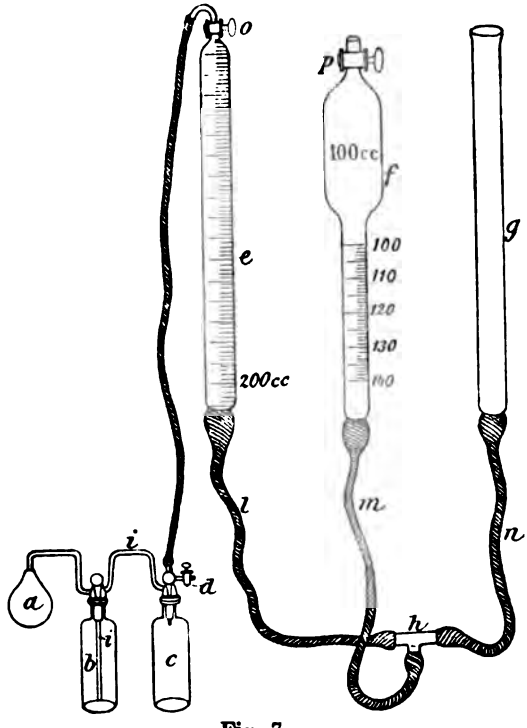


Fig. 7.

Zur Ausführung der Analyse löst man eine etwa 0,25 g Ni entsprechende Menge Ni-Salz in ca. 100 ccm Wasser, fügt in oben bezeichneter Weise Cyankaliumlsg. hinzu, versetzt mit 30—40 ccm konz. (1 : 2) Natronlauge (Warum so viel? D. Ref.) und leitet Chlor hindurch. Nach wenigen Minuten ist alles Nickel als Ni_2O_3 gefällt. Man filtriert durch Asbest, wächst 3—4 mal mit lauem, schwach alkalischem W. aus und spült Nd. und Asbestfilter in die Flasche c. Man öffnet nun den Hahn d, füllt in b 100 ccm stark saures Wasserstoffsuperoxyd schlieſst d u. öffnet o. Man drückt nun das Wasserstoffsuperoxyd nach c hinüber, schüttelt etwas um u. läſst einige Minuten stehen. Man nivelliert nun e und g, schlieſst o, hebt g, bis in f das Normalvolum erreicht ist, und liest in e direkt das korrigierte Volum ab, nachdem auch e u. f nivelliert sind. Die Anzahl ccm $\times$ 0,004 043 ergiebt das Nickel. Ein kleiner Fehler wird verursacht durch Auflösung von O in der Zersetzungsflüssigkeit. Wenn man dafür sorgt, daſs diese stets dieselbe Temperatur hat, u. man stets dieselbe Flüssig-

keitsmenge anwendet, so ist der Fehler konstant. Man findet ihn, indem man verschiedene Mengen Ni_2O_3 zersetzt nach der Gleichung $X = \frac{mA - nB}{n - m}$, wo m das kleinste, n das gröfste Gewicht, A das gröfste, B das kleinste gefundene Volum bedeutet.

Zur Trennung von Fe und Ni bedient sich Vf. der TH. MOOR'schen Methode (ChN. **57**. 125). Die schwefels., oxydfreie Lsg. wird mit Natriumdicarbonat gefällt und der Nd. wie oben mit Cyankalium etc. behandelt. Bei der alkal. Chlorierung geht das Eisen als Ferricyankalium in Lsg. (Mac. [4.] **6**. II. 865—68. Fac. de médecine de Lyon.) MUHLERT.

A. Devarda, *Über die direkte Bestimmung des Stickstoffes im Salpeter.* Das Verf. beruht darauf, dafs die Salpeters. in verd. alk. Lsg. durch Aluminium u. Zink in Ammoniak übergeführt wird. Wesentlich ist, dafs die reduzierenden Metalle in der alk. Flüssigkeit löslich sind, dafs sie in feiner Verteilung sich befinden und dafs elektrochemische Prozesse dabei mitwirken. Vf. erreicht dies durch Anwendung einer Legierung von 45 Tln. Aluminium, 50 Tln. Kupfer u. 5 Tln. Zink. Diese Legierung ist sehr spröde u. kann leicht fein pulverisiert werden. Das als feines Pulver zurückbleibende Kupfer bedingt gleichzeitig ein ruhiges Sieden der Fl. Die Reduktion geht rasch und vollständig von statten. — Die Annalyse wird folgendermafsen ausgeführt. 10 g Salpeter werden zu 1 l gelöst, davon 50 ccm in einem 600—1000 ccm fassenden Kolben mit ca. 60 ccm W., 5 ccm A. u. 40 ccm Kalilauge von D. 1,3 versetzt, nun 2—2,5 g der beschriebenen, feingepulverten Legierung hinzugefügt, mit einem passenden Destillierapparat verbunden und schwach erwärmt. Nach eingetretener Rk. entfernt man die Flamme. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, beginnt man zu destillieren. Man fängt, wie gewöhnlich, das Ammoniak in Schwefels. auf und titriert mit Baryt. Die Bestimmung ist genau und beansprucht nur etwa eine Stunde. Für das Überdestillieren verwendet Vf. ein aufwärts gerichtetes, 30—35 ccm langes, 1 cm weites Glasrohr, welches in der Mitte eine mit Glasperlen gefüllte Ausbauchung hat und weiter mit einem absteigenden in die titrierte Schwefels. tauchenden Schenkel verbunden ist. Dieser trägt an passender Stelle eine pipettenförmige Erweiterung, um ein Zurücksteigen der S. zu verhindern. Gegen Ende der Dest. wird dieses Rohr etwas aus der Fl. herausgezogen, damit durch die zuletzt übergehenden Wasserdämpfe ein Nachspülen stattfindet. Wesentlich soll sein, dafs eine Kalilauge ungefähr der angegebenen Konzentration angewandt wird. Ein Mitreifsen von Flüssigkeitsteilen beim Destillieren kommt bei der beschriebenen Einrichtung des Apparates nicht vor. (ChZ. **16**. 1952.) MUHLERT.

E. Léger, *Prüfung auf das Radikal Benzoyl in organischen Verbindungen.* Zur Unters. auf Cocain in toxikologischen Analysen hat FERREIRA DA SILVA eine Rk. angegeben, die sich auf die Entstehung von leicht erkennbaren Riechstoffen gründet. Man behandelt das Cocain oder eines seiner Salze mit rauchender Salpetersäure, D. 1,4, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit einigen Tropfen einer konz. alkoh. Kalilsg. Dabei entwickelt sich ein Geruch, der an Pfefferminze erinnert. BÉHAL hat dann dieses Prod. isoliert u. mit Äthylbenzoat identifiziert. Diese Rk. ist sehr empfindlich und läfst sich auch auf andere Substanzen, die wie das Cocain Benzoyl enthalten, anwenden. Vf. hat in dieser Beziehung folgende an sich geruchlose Verbb. geprüft: Benzoësäureäther des β-Naphtols und des Guajakols, Hippursäure, Populin, Akonitin, Benzoylcinchonin, Benzoylstrychnin, Benzoylmorphin, Benzanilid, Benzoylharnstoff. In allen Fällen entwickelte sich schon mit wenigen Milligrammen der charakteristische Geruch. (BPar. **7**. 796—97. 5/12. 92.) SACHSSE.

Franz Herles, *Bestimmung des Wassers in der Füllmasse.* Diese Bestimmung

erfordert in der bisherigen Weise (Austrocknen der mit reinem Sande vermengten Füllmasse) nicht nur viel Zeit, sondern bietet auch keine Gewähr für die vollständige Austreibung des W. Vf. vermutete, dafs die Anwendung einer indifferenten, das Korn nicht lösenden, leicht flüchtigen Fl., welche den Sirup der Füllmasse derart verdünnte, dafs die Füllmasse gleichmäfsig mit Sand vermischt werden könnte, von Vorteil sein würde. Am besten eignet sich hierzu der Methylalkohol. Auf einer flachen Porzellan- oder Blechschale, in der sich ein Glasstäbchen und ungefähr 25 bis 30 g reinen ausgeglühten Quarzsandes befinden, werden 4—5 g Füllmasse abgewogen. Dazu werden ca. 10 ccm reiner Methylalkohol zugesetzt, die Schale wird mit dem Inhalte auf ungefähr 2 Min. behufs Anwärmen in den Trockenschrank gebracht, herausgenommen, worauf man dann den Inhalt mit dem Glasstäbchen durchmischt, und auf der Schale gleichmäfsig und locker ausbreitet. Nachher wird die M. in dem Trockenschranke beiläufig 1 Stunde bei 80—90° getrocknet, die Temperatur dann nach und nach auf 105° erhöht und 2—3 Stunden dabei erhalten. Nach der ersten Wägung trocknet man nochmals $^1/_2$ Stunde bei derselben Temperatur. Die Methode läfst sich auch beim eingekochten Sirup und bei Melasse mit Vorteil anwenden. In diesem Falle werden 25—30 g Sand, ca. 2—3 g Sirup abgewogen und ordentlich mit Methylalkohol durchgemischt. Die vom Vf. angestellten Verss. beweisen die Unverläfslichkeit und Langsamkeit der gewöhnlichen Methode gegenüber jener mit Anwendung des Methylalkohols, die meistenteils schon nach 4-stündigem Trocknen konstante und verläfsliche Zahlen giebt. Bei Verwendung vervollkommneter Trockenschränke würde man gewifs in einer noch kürzeren Zeit das Ziel erreichen. (ÖU. **21**. 764—66. 9/12. 92.) SACHSSE.

Arminius Bau, *Die quantitative Bestimmung der Isomaltose.* In der Saazer Hefe besitzt man ein Mittel, um schwer und leicht gärbare Zuckerarten von einander zu scheiden. Bekannt ist, dafs die Saazer Hefe Bierwürzen nicht so weit vergärt, wie die gewöhnlichen Sacch. cerevisiae-Rassen. Untersucht man ein mit Saazer Hefe völlig vergorenes Bier, indem man den eingedampften Rückstand in sd. A. gieſst, u. die alkoh. Lsg. mit Á. fällt, so erhält man als Fällung eine sirupartige Substanz, die sich bei der Osazonprobe als reine Isomaltose erweist, dagegen vergärt die Saazer Hefe die übrigen Zuckerarten vollständig. Das Verfahren, das Vf. zur Bestimmung der Isomaltose angiebt, gründet sich nun auf die Differenz in der Vergärung von Würzen, die mit Hefe Saaz und Hefe Frohberg erzielt wird. (WBr. **9**. 1421—23. 23/12. 92.) SACHSSE.

M. Delbrück, *Bemerkungen zu vorstehender Arbeit.* Vf. bemerkt, wie auch BAU hervorgehoben hat, dafs erst noch bewiesen werden müsse, ob der Stoff, den die Hefe Saaz nicht vergärt, Isomaltose oder ausschliefslich Isomaltose sei. Vorläufig bestehen daran erhebliche Zweifel, da, wie LINTNER gefunden hat, Isomaltose durch Hefe Saaz nicht unvergärbar ist. (WBr. **9**. 1423. 23/12. 92.) SACHSSE.

L. Barthe, *Versuche über das Chininsulfat und Bestimmung des Chinins in Gegenwart anderer Chinaalkaloide.* Vf. erkennt die Prioritätsreklamation von LÉGER (S. 137) wegen des vom Vf. früher (**92**. II. 871) beschriebenen Verfahrens an und teilt im übrigen noch einige Ausführungen zu diesem Verf. mit. (Cr. **115**. 1085—87. [12/12.* 92.].) SACHSSE.

N. Gerber, *Die Acidbutyrometrie als Universalfettbestimmungsmethode.* Das Prinzip des Verfs. ist die Lsg. sämtlicher Milchbestandteile mit Ausnahme des Fettes ohne vorheriges Sd. durch ein bestimmtes (in der Quelle nicht näher bezeichnetes) Säuregemisch, nachdem die Milch etc. zuerst mit einer gewissen Menge Amylalkohol versetzt worden ist. Die Fette werden im warm gehaltenen Butyrometer mittels Handzentrifuge als klare durchsichtige in kürzester Zeit sehr scharf ausgeschleudert. — Die „Butyrozentrifuge" (Fig. 8) besteht aus einem Mantel, auf einem Gestell

ruhend, an welchem seitlich ein Schwungrad u. unten zwei Rollen, die Schnur über letztere gekreuzt, auf die Welle übertragen wird. Auf der Welle sitzt eine Scheibe mit Haken, zum Aufnehmen von 10—20 Hülsen. In *a* ist die Ausgangs-, in *b* dagegen die Zentrifugalstellung angedeutet. *A* ist die Hülse mit dem justierten Butyrometer, *B* der 1 ccm Einsatz für die Aufnahme von Rahm, Butter etc., der unten in das Butyrometer eingeschoben wird. Zur Ausschleuderung des Fettes genügen 200—250 Kurbeldrehungen bei einer Tourenzahl von 1000—1200 pro Minute. Speziell für Milch sind die Acidbutyrometer oben geschlossen, für Milchprodd. dagegen beiderseitig offen. — Das Einfüllen der Proben in die beiderseitig offenen Butyrometer geschieht durch den Bauch des Instrumentes. Alsdann beschickt man die flüssigen oder mit W. versetzten Prodd. mit 1 ccm genau abgemessenen Amylalkohols und schüttelt öfter um, worauf man zuletzt 10,5 ccm des nicht angegebenen Säuregemisches in die schräg gelegten Röhren giebt. Man verschliefst gut, schüttelt einige Male durch und setzt die Instrumente in die leeren Hülsen, welche in einem Wasserbade von 60 bis 80° stehen, bringt die Hülsen samt dem Wasserbade, das weiter erhitzt wird, auf die Zentrifugenscheibe, füllt sämtliche Hülsen mit W. und hängt hierauf sofort in die Scheibenhaken ein. Die Einsätze sind stets gleichmäfsig zu verteilen. Nach 2—2½ Minuten langem Schleudern nimmt man die Butyrometer heraus u. liest in Augenhöhe gegen das Licht den Stand ab. Jeder Zehntelgrad bedeutet 1% Fett, wenn der 1 ccm-Einsatz 1 g Füllung entspricht. — Die Resultate des Verfs. sollen exakt sein. (ChZ. **16**. 1839—40.) HEFELMANN.

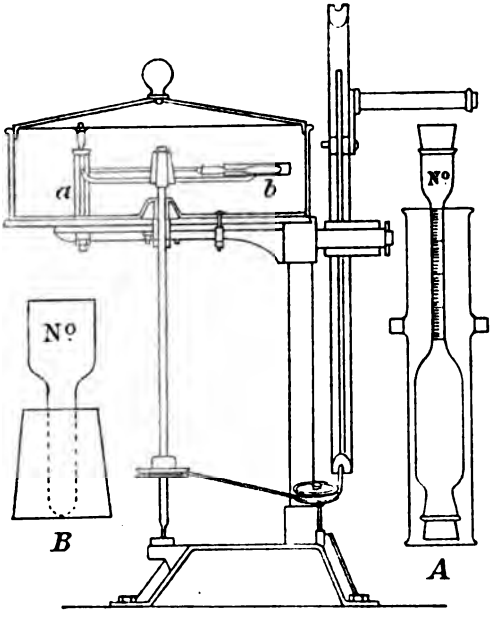


Fig 8.

H. Kreis, *Über eine Modifikation der Reichert-Meifslschen Methode.* Das Wesentliche dieser Modifikation liegt in der Spaltung der Glyceride des Butterfettes durch konz. H_2SO_4; das Verf. ist mithin dem H_2SO_4-Verf. der Stearinsäurefabrikation nachgebildet. Butter u. andere Fette lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in konz. H_2SO_4 auf, und unter geeigneten Bedingungen läfst sich eine vollständige Spaltung in Glycerin und Fettsäuren erzielen, ohne dafs eine wesentliche Zers. der Spaltungsprodukte eintritt. Die Verseifung erfolgt ungleich rascher als mittels KOH. — *Ausführung.* 5 g wasserfreies Fett werden in einem Erlenmeyerkolben von ½ l Inhalt mit lose sitzendem Stopfen geschm., einige Minuten in ein 30—32° warmes Wasserbad gebracht und dann mit 10 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,83) versetzt. Nun wird behufs inniger Mischung von Fett u. S. der Kolben rasch um seine horizontal gelegte Vertikalaxe gedreht, und das Drehen so lange fortgesetzt, bis der anfangs trübe und schleimige Kolbeninhalt ganz klar geworden ist, worauf man den Kolben wieder in das Wasserbad setzt. Nach 10 Minuten fügt man rasch 150 ccm W. hinzu,

schüttelt tüchtig um und destilliert sofort unter Anwendung eines knieförmigen Rohres ohne Kugel, deren aufsteigender Schenkel ca. 10 cm lang ist. Im übrigen verfährt man genau nach REICHERT-MEISSL. Hat sich ein Teil der Fettsäuren am Kolbenboden festgesetzt, so mufs man bis zum Schmelzen derselben mit ganz kleiner Flamme erwärmen. — Bei *unverfälschter Kuhbutter* weichen die nach diesem Verf. erhaltenen REICHERT-MEISSL'schen Zahlen nur um 0,2 im Durchschnitt von denjenigen nach der WOLLNY'schen Modifikation ermittelten ab, sind also sehr zufriedenstellende. Auffallend höhere Zahlen, im Mittel etwa um 2,5, liefern dagegen nach Vfs. Verf. *Margarine*, *Nierenfett* und *Schweinefett*, auch bei Gemischen von Naturbutter mit fremden Fetten macht sich diese Anomalie noch bei einem Zusatz von 20% Nichtbutterfett bemerklich. Bei Gemischen von 20—30% Kunstbutter mit 80—70% Naturbutter fiel die REICHERT-MEISSL'sche Zahl um 1,5 höher aus nach dem H_2SO_4-Verf. als nach dem KOH-Verf. Bestimmt man nun bei einer verdächtigen Butter die REICHERT-MEISSL'sche Zahl nach beiden Verff. und erhält eine solche Differenz, so ist vielleicht damit ein Beweis für eine Fälschung erbracht, vorausgesetzt, dafs die Beobachtungen Vfs. anderweitige Bestätigung finden. — Reine Butter giebt übrigens nach wenigen Umdrehungen des Kolbens mit H_2SO_4 eine völlig klare Fl., während Gemische mit weniger als 30% fremden Fetten erst nach 2—3 Min. völlige Klärung liefern. (Ref. beobachtete bei der Spaltung des Butterfettes mittels konz. H_2SO_4 stets SO_2-Entwickl. und erhielt viel zu hohe, völlig unbrauchbare Werte. Zum Vergleich diente das NILSON'sche Verf. [**89**. I. 654]. D. Ref.) (SchwW. **30**. 481 bis 483. Basel.) HEFELMANN.

Benno Laquer, *Welches ist die sicherste und schnellste Eiweifs- und Zuckerprobe?* Zur Eiweifsprobe wird der klare, filtrierte Harn in dem $^1/_6$ gefüllten Reagensglase bis zum Aufwallen gekocht, dann wird $^1/_{10}$ Vol. verd. HNO_3 auf einmal zugesetzt und nicht mehr gekocht. Ein etwa entstehender, bezw. flockig bleibender Nd. ist Eiweifs. Bleibt der Harn klar, so setzt man sofort zur Fl. 10—20 Tropfen ALMÉN'scher Lsg. (4 g Seignettesalz in 100 Tln. 10%ig. NaOH-Lsg. gel. mit 2 g Bi-Subnitrat digeriert, bis möglichst viel gelöst ist) hinzu u. kocht den Harn 1—2 Min. lang. Braun- und Schwarzfärbung zeigt Zucker an. Ergab die erste Probe Eiweifs, so läfst man den Nd. absitzen, filtriert und behandelt das Filtrat nach Probe II. (Diese Zuckerprobe dürfte weder einfacher, noch so zuverlässig sein, wie die bisher bekannten Verff. Bei Ggw. sehr geringer Mengen von Zucker tritt die Reduktion der Bi-Lsg. bekanntlich erst bei weit längerer Kochdauer auf. D. Ref.) (DMZ. 1892. 891; RPha. **3**. 91.) HEFELMANN.

C. C. Keller, *Die Best. des Emetins in Radix Ipecacuanhae und in Extractum Ipecacuanhae fluidum.* In der Einleitung erwähnt Vf., dafs die Schweiz. Pharmakopöe Vorschriften zur Prüfung der narkotischen Extrakte aufnehmen wird. Mit Bezug hierauf bespricht Vf. die allgemeinen Verff. zur *Wertprüfung der narkotischen Extrakte*, nämlich: 1. Das Kalkätherverfahren von E. DIETERICH. 2. Das Ausschüttelungsverfahren von BECKURTS und HOLST. 3. Das Ausschüttelungsverfahren von SCHWEISSINGER u. SARNOW. — Das Kalkätherverfahren von E. DIETERICH erfordert einen komplizierten Apparat, lange Extraktionsdauer und liefert nicht immer scharfe Resultate. Auch die Modifikation des Verf. von PARTHEIL (**92**. II. 638) kürzt das Verf. nicht ab, sondern macht es nur noch langwieriger, ohne die Übelstände der Methode zu beseitigen. — Das Ausschüttelungsverfahren von BECKURTS und HOLST ist eine Modifikation des altbekannten Verf. von DRAGENDORFF, eine ziemlich konz., alkal. gemachte Extraktlsg. im Scheidetrichter wiederholt mit Chlf. auszuschütteln. Wesentliche Nachteile bringt die Emulsionsbildung hervor, schüttelt man aber das Alkaloid aus einer schwach alkal., alkoh. Lsg. aus, so wird erstens das Emulgieren nicht völlig beseitigt und zweitens unreines Alkaloid erhalten. Endlich

genügt auch in vielen Fällen dreimaliges Ausschütteln nicht. Im allgemeinen liefert das Verf. dennoch gleichmäfsigere Resultate, als das von DIETERICH. — Als die bei weitem beste Methode erwies sich das Verf. von O. SCHWEISSINGER u. G. SARNOW (**91**. I. 242), d. h. Ausschütteln der ziemlich konz. Extraktlsg. unter Zusatz von NH_3 mit Chlf.-Ä.-Mischung. Das Verfahren erfordert keinerlei besondere Apparate, arbeitet sehr schnell und exakt. Emulsionsbildung wird völlig vermieden. Je nach der Natur des Alkaloids mufs jedoch die von den Autoren angegebene allgemeine Ausführungsvorschrift modifiziert werden. Vf. verwendet in der Regel 6—10 g Extrakt und titriert das Alkaloid mit $\frac{n}{20}$- oder $\frac{n}{10}$-Säure. Die Extraktlsg. sei nicht zu konz., und die Chlf.-Ä.-Mischung richte man so ein, dafs sie spezifisch leichter ist, als die verd. Extraktlsg., da man die Ausschüttelung dann in jedem Medizinglase vornehmen kann; ja unter Umständen verwendet man sogar reinen Ä. Vorteilhaft ist es, die wss. Extraktlsg. erst mit der Chlf.-Ä.-Lsg. durchzuschütteln u. dann erst NH_3 zuzusetzen, damit das Alkaloid im status nascens gel. wird. Vf. wägt erst den Rückstand der Chlf.-Ä.-Ausschüttelung und titriert dann erst das Alkaloid, um auch Verfälschungen von narkotischen Extrakten durch billigere Alkaloide entdecken zu können. (Forts. folgt.) (SchwW. **30**. 501—5. Zürich.) HEFELMANN.

A. Bartel, *Über Hautpulver zur Gerbstoffbestimmung und seine Reinigung.* Zur indirekten gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung ermittelt man in einer Gerbstofflsg. zunächst den organischen Gesamtrückstand und in einem zweiten Teile der Lsg. die Menge der nichtgerbenden Stoffe nach vorheriger Fällung des Gerbstoffes mit gereinigtem Hautpulver. Thunlichst wählt man zur Analyse Gerbstofflsgg. von der Konzentration, wie sie für die vereinbarte LÖWENTHAL-VON SCHRÖDER'sche Titriermethode vorgeschrieben ist, weil konz. Lösungen nach den Unterss. von R. KOCH und v. SCHRÖDER (**88**. 1512) Fehler veranlassen können. Das zu verwendende Hautpulver wird nach der Darst. möglichst fein verteilt, gut abgepreſst und möglichst schnell an einem luftigen Ort getrocknet. Auf diese Punkte ist schon bei der Bereitung des Hautpulvers aus der Blöfse zu achten. Nach dem Auswässern der letzteren spannt man sie zwischen Rahmen, da dann die Hautporen beim Trocknen offen gehalten werden und der Luft Zutritt, der Feuchtigkeit ungehinderten Austritt gewähren. Vf. beschreibt nun einen einfachen Apparat zur Darst gröfserer Mengen gereinigten Hautpulvers. In ein cylindrisches, genügend grofses Gefäfs ist etwa 5 cm über dem Boden ein mit Gaze überspannter, durchbrochener Holzboden eingesetzt und durch eingelegte Wollschnüre gegen die Gefäfswand abgedichtet. Das Gefäfs wird locker mit dem zu reinigenden Hautpulver bis nahezu an den Rand gefüllt u. W. aufgegossen, bis dieses einige Finger breit darüber steht. Über dem Gefäfs ist ein anderer Cylinder mit seitlichem Abflufsrohr und Quetschhahn angebracht, aus dem das Waschwasser zufliefst. Unterhalb des Siebbodens im Hautpulvercylinder ist ebenfalls ein Abflufsrohr angebracht, das einen verstellbaren Quetschhahn trägt. Es ist nur nötig, das Hautpulver von Zeit zu Zeit gut durchzurühren, damit sich keine Kanäle bilden. Das Hautpulver ist als genügend rein zu bezeichnen, wenn es nach dem Waschen nur so viel in W. l. organische Bestandteile enthält, dafs deren Vernachlässigung bei der Analyse eines Gerbmaterials mit geringem Gerbstoffgehalt (Eichen- oder Fichten) einen Fehler von ca. 1% bedingen würde. Übrigens stellte es sich heraus, dafs die Qualität eines Hautpulvers schon durch Absieben der feinsten Teile, die am leichtesten l. sind, verbessert wird. 10 g gereinigten Hautpulvers ergaben nach 1 Stunde 0,007 g, nach 6 Stunden 0,0085 g und nach 24 Stunden 0,013 g l. organische Stoffe. Das Verf. Vfs. arbeitet also sehr befriedigend. (Deutsche Gerber-Ztg. **35**. Nr. 56. Tharand Gerberei-Lab.) HEFELMANN.

Rud. Pfister, *Zur Untersuchung der Gewürze.* Die sichersten Resultate sind

nur von der mkr. Prüfung der Gewürze zu erwarten. Behufs Aufhellung der mkr. Präparate sind diese mit NaOH-Lsg. und Glycerinessigsäure vorzubereiten. Senfmehl und andere schleimige Substanzen sind erst mit verd. HNO_3 aufzukochen. — Die chemische Unters. der Gewürze ist noch nicht so weit gediehen, daſs für alle Bestimmungen Grenzzahlen aufgestellt werden können; nur für die Aschenmengen sind, mit Ausnahme des Safrans, Grenzzahlen zulässig.

1. *Pfeffer.* Pfeffer wird gewöhnlich zwischen Mühlsteinen gemahlen, wobei die Schalen weit länger intakt bleiben als der Kern. Die Schalen werden daher nach dem Absieben nochmals gemahlen und mit dem anderen Teil vereinigt. Geringere Sorten, wie Penang, enthalten meist viel anorganischen Staub, so daſs die Asche auf 8% steigt. Es wäre indes zu verlangen, daſs man die Sorten vor dem Mahlen absiebt. Ein Gehalt an Pfefferstielen bis zu 5% erscheint zulässig. Hohen Schalengehalt erkennt man an der Vermehrung der Asche und Rohfaser; indes ist hierbei das Verhältnis von Schalen zum mehligen Innern einer jeden Sorte zu berücksichtigen. Zum Nachweis der Steinzellen bei Verfälschung mit Olivenkernen setzt man J-Lsg. zu dem mit Chloralhydrat aufgehellten Präparat, wodurch sich die Steinzellen blaſsgelb färben und von der blauen Pfefferstärke stark abheben. Auch die N-Bestimmung giebt wertvolle Anhaltspunkte: Weiſser, reiner Singaporepfeffer hat 12,60% N, schwarzer, reiner Pfeffer 12,98% N, weiſser, reiner Penangpfeffer 11,68% N, Pfefferschale 14,70% N, Olivenkerne haben dagegen nur 1,22% N, Palmkernmehl 21,7 bis 23,9% N. Olivenkernzusatz drückt daher den N-Gehalt herab, Palmkernmehlzusatz erhöht ihn. — Zur *Piperin*bestimmung empfiehlt Vf. die Methode von CAZENEUVE u. CAILLOL, welche in schwarzem Singaporepfeffer 7—8,1%, in Penang 5,24% und in weiſsem Singapore 9,15% Piperin fanden. — 2. *Paprika.* Es ist auf Teerfarbstoffe zu achten. Das Minimum des alkoh. Extrakts soll 28% betragen. — 3. *Zimmt.* Verfälschung mit fremden Stoffen ist selten, da billige, wenig aromatische Sorten, Bruchware, Abfälle von Zimmt, erschöpfte Rinden zur Verfügung stehen. Die Forderung, Zimmt müsse völlig holzfrei sein, ist nicht mehr aufrecht zu erhalten, da die Cinnamon Chips Holz enthalten. Das alkoh. Extrakt betrage wenigstens 18% (Cassia vera 18,14%, Padangkassie 32,61% nach BORGMANN), das äth. Öl wenigstens 1%; letztere Bestimmung ist nicht obligatorisch. — 4. *Gewürznelken.* Höchster zulässiger Gehalt an Stielen 5%. — 5. *Macis.* Zum mkr. Nachweis der Bombaymacis unters. man in Olivenöl u. fahndet auf die groſsen gelbroten, stark lichtbrechenden Farbstoffkörper; auch die Farbrkk. führen zum Ziele. — 6. *Safran.* Guter Safran ergiebt 58—60% wss. Extrakt. — Die HILGER'schen Maximalaschengehalte (**90.** II. 126) werden im Ganzen gebilligt. (ApZ. **7.** 640. Ref. d. Spez.-Komm. d. schweiz. analyt. Chem.) HEFELMANN.

F. Wibel, *Jahresbericht des chemischen Staatslaboratoriums in Hamburg für 1891.* I. *Gerichtliche Fälle. Giftiges Safransurrogat.* Eine Frau hatte Dinitrokresolkalium (Viktoriagelb), ca. 2,2 g, eingenommen und war daran gestorben. Das Pulver hatte die Zus.: W. 1,7%, Dinitrokresolkalium 37,0%, NH_4Cl 5,3%, NaCl 55%, Unl. 0,7%. — *Safran* war mit 46% $BaSO_4$ verfälscht, in anderen Fällen mit 5,5—13% $BaSO_4$ und 7—15½% KNO_3. — *Kaffee.* Als solcher waren Kaffeesurrogate (geröstetes Getreide und Leguminosen) mit etwas Cichorien und etwas Kaffeesatz oder Kaffeehülsen (Saccakaffee) verkauft worden. — *Würste* enthielten 1—2% Mehl, 8—13% W. und Karmin. — *Butter* mit der REICHERT-MEISSL'schen Zahl 23—24 wurde als mit Margarine gefälscht beanstandet. — *Lötmetall* für Selterwasserflaschen ergab 34,4 bis 39,5% Pb. — Als „*Hitzacker Sauerbrunnen*" war gewöhnliches, künstliches, kohlensaures W. verkauft worden. — „*Gebrannter Kaffee mit Präparat*" stellte sich als ein kaffefreies Surrogat heraus. — *Butter* mit 28,5% W. wurde als absichtlich gewässert beanstandet.

II. *Verwaltungstechnische Untersuchungen. Magneteisenkrusten* an Flammrohren eines Dampfschiffkessels. Zus.: 55,42% Fe_3O_4, 44,58% Fe, etwas Fe_2O_3 und Fett. Diese Krusten waren wahrscheinlich durch starke Überhitzung der Flammrohre entstanden und hatten in Verb. mit dem aufgelagerten Kesselstein die Form der Rohre erheblich verändert. — *Elbwasser.* Ein englisches Schiff „Caitloch" mit 2000 Tons $NaNO_3$ war am 8. Februar 1891 gesunken und nach Auspumpen u. teilweise durchgeführten Entlöschen (100 Tons) am 10 Februar gekentert. Es fragte sich nun, ob etwa in Flutzeiten das an N_2O_5 angereicherte Elbwasser bis zur Schöpfstelle der Hamburger Wasserkunst aufgestiegen wäre. Die Unters. ergab, dafs dies nicht der Fall war, auch stellte es sich heraus, dafs selbst direkt unterhalb des Schiffes der N_2O_5-Gehalt nur in sehr geringem Mafse gestiegen war. Das Leitungswasser zeigte am 11. und 12. Februar 0,6 bis 1,3 mg N_2O_5, das Oberwasser der Elbe 0,9—1,0 mg N_2O_5 und das Elbwasser unterhalb der Caitloch 1,7—1,9 mg N_2O_5 im Liter. — *Isoliermasse für Dampfheizung.* Eine Masse, die zu einem Brand Veranlassung gegeben hatte und sich bei 240—245° von selbst entzündete, enthielt 71,95% Kieselguhr und 28,05% Organisches (16,04% Haare, der Rest Dextrin, Gummi u. dgl.). — *Desinfektionspräparat Exelsior:* reines Naphtalin. — *Havarierter Kaffee* wurde „geschönt" in den Handel gebracht. — *Bleiweifs* enthielt Schwerspat oder Zinkweifs; *Leinölfirnis*, Thran oder Harzöl. — *Amerikanische Scheibenäpfel* enthielten 0,015% Zn. — *Marktbutter* enthielt 27—41% W., in einem Falle neben 8,4% W., 9,7% NaCl. — *Fafshähne* enthielten 33,7—39,5% Pb. — *Petroleum:* 4 Proben entflammten unter 21°. Zu Beanstandungen gaben ferner Anlafs: *Schmalz, Milch, Mehls, Bohnen, Zucker, Gewürze, Bier, Bierdruckleitungen.* (Jahrb. d. Hamb. Wissensch. Anstalten **9**. Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

Johannes Pässler, *Analysen verschiedener Transparentleder.* Mit dem Namen Transparentleder bezeichnet man eine Reihe mit den verschiedensten Gerbmaterialien gegerbter Leder, welche als Gemeinsames einen mehr oder weniger hohen Glyceringehalt besitzen. Aufser dem Glycerin benutzt man zum Geschmeidigmachen, Färben und Konservieren der Transparentleder noch: Fett, Alaun, NaCl, Pikrinsäure, H_3BO_3, $K_2Cr_2O_7$ etc., d. h. man verbindet das Transparentledergerbverfahren häufig mit dem Fett- und Weifsgerbverfahren. — Zur *Darstellung eines guten Transparentleders* arbeitet man nach L. STARCK's Patent wie folgt: Die geäscherte, gereinigte und gewässerte Blöfse wird im Rahmen allmählich getrocknet. Während des Trocknens wird die Blöfse wiederholt mit der unten angegebenen Lsg. bestrichen, bis sie völlig davon durchdrungen ist und nichts mehr aufnimmt. Die Lsg. enthält auf 1000 Tle. Glycerin von 26° Bé., 25 Tle. H_3BO_3, 2 Tle. Salicylsäure und 2 Tle. Pikrinsäure. Bevor man das Leder völlig trocknen läfst, setzt man es dem Sonnenlicht aus und tränkt es mit wss. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und trocknet erst dann vollständig an der Luft, eventuell überzieht man es zuletzt noch mit alkoh. Schellacklsg. Derartig zubereitetes Leder ist stark transparent und sehr widerstandsfähig, so dafs man es mit Vorliebe als Riemenleder verwendet. — *Analyse des Transparentleders.* 1. *Wasser.* Man trocknet das Leder bei 100°, mahlt es und trocknet die gemahlene Substanz wiederum bei 100°. — 2. *Fett.* Die Trockensubstanz (20 g) wird im SOXHLET'schen Apparat mit CS_2 extrahiert etc. — 3. *Wässeriger Extrakt.* Die fettfreie Trockensubstanz wird zunächst 12—18 Stunden im KOCH'schen Extraktionsapparat mit W. eingeweicht und darauf mit k. W. extrahiert, bis das Extrakt 1 l beträgt. Zur indirekten Bestimmung des wss. Extraktes wird der Lederrückstand getrocknet und gewogen. Man befreit das Leder erst durch Abblasen mit der Luftpumpe vom gröfsten Teil des W., verdrängt den Rest desselben durch A. und trocknet bei 100°. — 4. *Leder.* Unter Annahme von 17,80% N in der asche-, fett- und wasserfreien Haut berechnet man die Hautsubstanz aus dem nach KJELDAHL bestimmten N-Gehalt.

Zus. einiger Transparentleder im trocknen Zustande:

	I Prozente	II Prozente	III Prozente	IV Prozente	V Prozente	Hornleder
Fett	0,31	0,84	0,72	8,54	1,77	0,32
In W. l. org. Stoffe (Glycerin etc.)	1,88	20,22	15,83	15,77	24,17	0,00
Unl. Asche	0,98	1,02	0,63	1,80	2,05	0,56
Hautsubstanz	96,31	75,83	80,96	72,81	71,01	98,42
Extraktasche	0,52	2,09	1,86	1,08	1,00	0,70
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Qualität eines Transparentleders steigt mit der Zunahme des Glyceringehaltes. Auf die Bestimmung der übrigen Zusätze zum Transparentleder: wie Pikrinsäure, Salicylsäure etc. verzichtet Vf. (Zur direkten Glycerinbestimmung im Transparentleder verwendet Ref. einen Teil des wss. Extraktes und behandelt diesen nach dem für die Glycerinbestimmung im Wein angegebenen Verf. (Deutsche Gerber-Ztg. **35**. Nr. 57. 58. und 59. Tharand. Gerberei-Lab.) HEFELMANN.

O. Runge, *Die Prüfung der Schmiermaterialien für Lokomotiven und Eisenbahnwagen.* An ein gutes Schmiermaterial sind ganz allgemein folgende Anforderungen zu stellen: 1. Es muſs hinreichend schlüpfrig, schmierfähig sein. — 2. Es muſs die gehörige Viskosität besitzen. — 3. Es muſs widerstandsfähig gegen die der Verwendungsart entsprechenden Temperaturen sein. — 4. Es darf keine freien Säuren enthalten. — 5. Es darf an der Luft nicht verharzen, bezw. sich nicht verdicken. — 6. Es darf keine festen Beimengungen enthalten. — 7. D. eines Schmiermaterials muſs innerhalb gewisser Grenzen liegen. Diese allgemeinen Anforderungen werden speziell für Lokomotiven- und Cylinderöl für Lokomotiven wie folgt präzisiert:

I. *Schmieröl für Lokomotiven und Wagen.* 1. Dasselbe muſs sich vollkommen fest und schlüpfrig anfühlen. — 2. Bei 20° muſs es flüssig sein und seine Viskosität bei Temperaturschwankungen nur mäſsig ändern. — 3. Das Schmieröl für Lokomotiven darf unter 180°, das für Wagen unter 140° noch keine brennbaren Dämpfe liefern. — 4. Der Säuregehalt darf im Maximum 3,5 Säuregrade (Volumprozente) betragen, d. h. 100 ccm Öl dürfen höchstens 3,5 ccm N.-KOH zur Neutralisation verbrauchen. — 5. Bei achttägigem Stehen bei 45° darf das Öl weder dick werden, noch harzen. — 6. Das Öl muſs frei von unl. Teilen (Filzhaaren, Sand etc.) sein. — 7. D^{17}. muſs zwischen 0,880 und 0,940 liegen.

II. *Cylinderöl für Lokomotiven.* 1. Wie bei I. — 2. Bei gewöhnlicher Temperatur kann es fest oder flüssig, bei mehr als 40° dagegen muſs es flüssig sein. — 3. Es darf bei 260° noch keine brennbaren Dämpfe entwickelten. — 4. 5. 6. Wie bei I. — 7. Eine zahlenmäſsige Anforderung unterbleibt hier. — Vf. beschreibt in seiner Mon. für die sieben genannten Punkte einfache Prüfungsverff., welche auch von einem Nichtchemiker ausgeführt werden können. In Preuſsen liegen bereits andere Prüfungsvorschriften betr. der Schmieröle vor, welche lediglich für die kgl. mechanisch-technische Versuchsstation und für die analytischen Chemiker, nicht aber für die Eisenbahntechniker, bestimmt sind. Die Prüfung der Schmiermaterialien in Preuſsen ist daher eine weit eingehendere. (Techn. Blätter **24**. Heft 1 u. 2.; Sep. v. Vf. Verlag d. J. G. CALVE'schen Hof- und Univ.-Buchhandlg. Prag. 1892.) HEFELMANN.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen der Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe.* In dem Verfahren des Patentes Nr. 63743 lassen sich die daselbst genannten Halogen- und Nitrobenzole durch die Nitrophenoläther, Nitroxylole und Nitronaphtaline ersetzen. Man gelangt so zu wertvollen Nitrofarbstoffen, welche tannierte Baumwolle grün, Wolle violett u. grün färben. Die Darstellung derselben geschieht in der im Hauptpatente beschriebenen Weise. Aus den salzsauren wässerigen Lösungen können die Farbstoffe nur zum Teil durch Kochsalzchlorzinklösung gefällt werden. (Pbl. **13**. 798. DRP. 64306. 15/8. 91. — Zus.-Pat. zu 63743. 14/8. 91. — C. **92**. II. 1056.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe.* Die in der Patentschrift Nr. 62019 beschriebenen stickstoffhaltigen Farbstoffe können auch in der Weise dargestellt werden, dafs man die nach den Angaben der Patentschrift Nr. 61919 durch Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelsäureäther der Alizarinbordeaux und seine Analogen entstehenden Farbstoffe in schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt.

Der so aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther dargestellte Farbstoff löst sich in Ammoniak mit violettblauer Farbe, in Natronlauge indigoblau, in konzentrierter Schwefelsäure blau. Thonerdebeizen werden von ihm blauviolett, Chrombeizen grünstichig blau gefärbt. (Pbl. **13**. 933. DRP. 64876. 5/10. 90. — Zus.-Pat. zu 62019. 14/9. 90. — **92**. II. 343.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung gemischter Disazofarbstoffe der Kongogruppe, welche als eine Komponente in saurer Lösung gekuppeltes m-Amidophenol enthalten.* Zur Darstellung gemischter sogen. substantiver Baumwollfarbstoffe hat sich m-Amidophenol in essigsaurer Lsg. als geeignete Komponente erwiesen. Dasselbe wird zusammen mit Resorcin und Naphthionsäure mit Tetrazodiphenyl u. Tetrazoditolyl vereinigt u. liefert so rote bis blaurote Farbstoffe, welche durch ihre Klarheit u. Säurebeständigkeit ausgezeichnet sind. (Pbl. **13**. 1008. DRP. 65055. 1/10. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines roten Azofarbstoffes auf der Faser.* Diesen bläulich roten, an Schönheit der Nüance sogar das Alizarin übertreffenden, sehr echten Azofarbstoff kombiniert man auf der Faser aus β-Naphtol, welches man mit Hilfe von Türkischrotöl und Thonerdenatron oder zinnsaurem Natron der Faser mitteilt, und der Diazoverbindung des o-Nitro-p-phenetidins, $C_6H_3.NO_2.NH_2.OC_2H_5$, welches man aus dem Phenacetin durch Nitrieren mit verdünnter Salpetersäure oder in Eisessiglsg. erhält. (Pbl. **13**. 954. DRP. 64510. 17/1. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtoltrisulfosäuremonamid.* Aus dem naphtosultondisulfosauren Natron des Patentes Nr. 56058 erhält man durch Behandeln mit Ammoniak das Ammoniumdinatriumsalz eines Naphtoltrisulfosäuremonamids von der Zusammensetzung: $C_{10}H_4\begin{cases}ONH_4\\SO_2NH_2\\(SO_3Na)_2\end{cases}$. Die Salze dieses Körpers verbinden sich in kalter, alkalischer oder essigsaurer Lsg., am besten bei Ggw. von Ammoniak mit Diazoverb. zu Farbstoffen von besonders blaustichiger Nuance u. grofser Reinheit, welche sich vor den Farbstoffen des Patentes Nr. 57484 durch ihre Löslichkeit auszeichnen. Das Verf. zu ihrer Herstellung ist das im letzgtenannten Patent beschriebene und daher abhängig von diesem. (Pbl. **13**. 1009. DRP. 65143. 11/5. 90.)

Kern & Sandoz, Basel, *Darstellung von Hexamethyltriamidotriphenylmethan aus Auramin.* Das Leukauramin kondensiert sich mit Dimethylanilin direkt zu der Leukobase des Krystallvioletts. Das Leukauramin erhält man durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf eine wss. Lsg. des Auraminchlorhydrates. Die Kondensation erfolgt in salzsaurer oder neutraler Lsg. und ist beendigt, wenn auf Zusatz von essigsaurem Natron die sich ausscheidende Leukobase sofort fest wird.

Dieselbe giebt durch Oxydation in bekannter Weise das Hexamethylviolett. (Pbl. **13**. 907. DRP. 64270. 27/5. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 10. Januar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 5. 1. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. von Meyer, *Zur Erinnerung an Carl Wilhelm Scheele.* Zur Feier des 150. Geburtstages SCHEELE's (9/12. 92) hat AD. ER. VON NORDENSKIÖLD dessen Briefe u. Laboratoriumsaufzeichnungen herausgegeben, aus denen sich eine gröfsere Anzahl wichtiger chemischer Entdeckungen SCHEELE's ergiebt, als bisher bekannt war. SCHEELE trennte Eisen u. Mangan durch Essigsäure, schlofs Silikate durch Alkalien auf, stellte den Unterschied l. und unl. Kieselsäure fest, stellte 1771 den Sauerstoff dar und charakterisierte ihn genau, während PRIESTLEY's Veröffentlichung erst 1774 erfolgte, erkannte schon 1770 N_2, H_2S, HCl, NH_3, NO als verschiedene Gase, beobachtete die Bildung von flüssigem H_2S, von Kammerkrystallen, unterschied die verschiedenen Oxydationsstufen von Eisen, Kupfer und Quecksilber und vermutete die Möglichkeit, Metalle aus den Alkalien und Erden darzustellen und Eisensäure aus Eisenoxyd zu bereiten. (Jpr. [2.] **46**. 10/12. 92. Leipzig.) BODLÄNDER.

W. Hittorf, *Zur Kenntnis der elektromotorischen Kräfte galvanischer Kombinationen.* Die Elektrolyse des *Stickstoffammoniums* liefert an der Anode Stickstoff und an der Kathode Wasserstoff neben freiem, in Lsg. verbleibendem Ammoniak; die Volumina beider Gase stehen, wie zu erwarten, im Verhältnis 3 . 1. Nun ergiebt sich aus der Gleichung:

$$N_2NH_4 \text{ aq.} = 1{,}5N_2 + 0{,}5H_2 + NH_3 \text{ aq.} \ldots . 54 \text{ cal.}$$

dafs bei der Elektrolyse eine erhebliche Wärmemenge frei wird; trotzdem mufs Arbeit geleistet werden, indem die Polarisation ca. 1 Volt (= 23 cal.) beträgt, und es erscheint daher eine Wärmeentwicklung von 77 cal. in der Zersetzungszelle, die grofsenteils an der Anode, wo N_3 in N_2 übergeht, frei wird.

Die Okklusion der Gase giebt bei Messungen elektromotorischer Kräfte zu Komplikationen Anlafs, wie einige Verss. des Vfs. mit der Kombination Pt, Säure, Basis, Pt beweisen. — Die Kombination:

$$Pt, KJ, KNO_3, AgNO_3Pt$$

ist wirksam, der von ihr gelieferte Strom scheidet an der Anode freies Jod, an der Kathode Silber ab; mit der Konz. steigt die elektromotorische Kraft erheblich an. Die Kette ist deshalb interessant, weil der stromliefernde Prozefs umgekehrt wie gewöhnlich nicht in einer Auflösung, sondern in einer Abscheidung besteht, indem Jod und Silber den Zustand der Lsg. mit dem freien vertauschen. Übrigens ist nach den thermochemischen Zahlen dieser Übergang mit einer Wärmeentwicklung verbunden. Ersetzt man J durch Br oder gar Cl, so findet der entsprechende Vorgang nur durch Aufwendung einer äufseren elektrischen Kraft statt. Ersetzt man in obigen Kombinationen das Platin durch Silberelektroden, so erhält man bedeutende elektromotorische Kraft, trotzdem die Elektroden gleichartig sind, und die elektromotorische Kraft wird noch gröfser, wenn man anstatt der Jodmetalle Lsgg. von Schwefelmetallen oder von Cyaniden nimmt.

Mit Hilfe einer Cyankaliumlsg. kann man daher die Stellung des Silbers (und ähnlich sich verhaltender Metalle) vollkommen verändern; man kann in Kombinationen nach dem Schema:

$$Cu \mid KCy \mid K_2SO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$$

das Kupfer elektropositiv gegen Zink machen; es hängt dies mit der Bildungswärme des Kupfercyanids oder der entsprechenden Verb. verwandter Kombinationen (Ref. möchte lieber die Schwerlöslichkeit der betr. Verb. als maßgebend ansehen, die übrigens in Beziehung zur Bildungswärme steht) zusammen. — Zahlreiche weitere hochinteressante Beobachtungen und Messungen können hier leider keine Anführung finden. (ZP. **10**. 593—620. 22/11. 92. Münster.) NERNST.

Josef Maria Eder, *Neue Banden u. Linien im Emissionsspektrum der Ammoniakoxygenflamme.* Im Spektrum des mit Sauerstoff brennenden Ammoniaks entdeckte der Vf. außer den bekannten etwa 70 Linien im sichtbaren Teil des Spektrums 240 neue Linien von λ 5000—λ 2262. Das Spektrum zerfällt in 7 Banden, von denen eine vom Rot bis zum Ultraviolett reicht; den stärksten Aktinismus hat eine zweite Bande, deren zwei kräftigste Linien λ 3359 u. λ 3370 besitzen, rechts und links von welchen sich ein System feiner Linien befindet. Das gleichzeitig auftretende Emissionsspektrum des Wasserdampfes wurde auf Grund früherer Unterss. des Vfs. eliminiert. (SWi. [5/3.* 91.]; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

J. M. Eder u. **E. Valenta**, *Neue Linien im brechbarsten ultravioletten Emissionsspektrum des metallischen Calciums.* Es wurde im Emissionsspektrum des Calciums eine Liniengruppe im äußersten Ultraviolett entdeckt; die kräftigsten Linien haben λ 2208,3, 2197,6, 2140,3, 2112,9 u. 2103,2. (SWi. [1/12.* 92.]; Sep. v. Vf.) BODL.

Ad. Claus, *Zur Charakteristik der sogenannten Stereochemie des Stickstoffes.* HANTZSCH und MIOLATI haben (**92**. II. 641) aus Bestimmungen der Dissociationskonstanten der Oximsäuren den Beweis zu führen gesucht, daß die stereoisomere Auffassung derselben einen Vorzug vor der Auffassung von MINUNNI verdiene, wonach nur das eine Isomere eine wirkliche Oximidocarbonsäure sei, das andere kein freies Carboxyl enthalte. HANTZSCH und MIOLATI stützen sich darauf, daß die Affinitätsgrößen dieser Isomeren nur um den 10—30fachen Betrag von einander verschieden seien, nicht um den 1000fachen, wie es bei solchen Isomeren der Fall sei, von denen, wie Isodehydracetsäure u. Dehydracetsäure, Rhodanessigsäure u. Senfölessigsäure, das eine eine Carboxylgruppe enthalte, das andere nicht. Diese Beispiele sind aber nicht beweisend, weil Dehydracetsäure u. Senfölessigsäure keine Hydroxylgruppen enthalten.

Der Vf. hält die Annahme, daß die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome mit einander, wenn dieselben in ihren übrigen Valenzen asymmetrisch gesättigt sind, Stereoisomerie veranlassen könne, nicht für berechtigt. Dieser Annahme liegt die weitere zu Grunde, daß das Kohlenstoffatom vier a priori getrennte und bestimmt gerichtete Einzelkräfte enthält. Der Vf. hält es für wahrscheinlicher, daß eine Wirkung der Valenzen nach verschiedenen Richtungen erst eintritt, wenn die chem. Wechselwirkung mit bestimmten anderen Atomen in Betracht kommt. Bei doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome wirken die beiden Valenzen zusammen als eine einheitliche gleich gerichtete Kraft, die eine Drehung der Einzelatome um diese Richtung als Axe nicht verhindert. Wirkliche Stereoisomerie tritt dort ein, wo zwei Kohlenstoffatome einer geschlossenen Kette in ihren freien Valenzen asymmetrisch gesättigt sind wie bei der cis- und trans-Hexahydrophtalsäure. Bei diesen ist der Unterschied der Dissociationskonstanten nur ein Drittel des kleineren Wertes. Bei der Maleïn- und Fumarsäure dagegen sind die Dissociationskonstanten weit stärker verschieden und für diese Säuren zieht der Vf. die von ANSCHÜTZ gegebenen Formeln denen vor, welche auf der räumlich differenten Stellung der Carboxylgruppen beruht. Unterschiede in der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül bei gleichbleibender chemischer Struktur bewirken nur Verschiedenheiten der physikalischen Eigenschaften (F, Krystallform, Löslichkeit, optische Erscheinungen etc.). Die sogenannte Stereoisomerie kann aber nicht zur Erklärung ausgesprochen chemischer Verschiedenheiten

dienen; für diese muſs die Erklärung in verschiedener chemischer Struktur gesucht werden.

Die stereoisomeren Hydrophtalsäuren besitzen stereoisomere Anhydride, und es müſste demnach aus der stereoisomeren Formulierung der Fumarsäure und Maleïnsäure sich die Existenz zweier verschiedener Anhydride derselben ergeben. Jedenfalls sind die Unterschiede der räumlichen Entfernungen, der bei der Anhydridbildung auf einander wirkenden Carboxylgruppen in der cis- und trans-Hexahydrophtalsäure viel gröſser, als die Unterschiede der Entfernung der OH-Gruppe vom H in der HANTZSCH'schen Formulierung der Syn- und Antialdoxime. Daſs trotzdem nur im letzteren Falle die gröſsere Entfernung die Wasserabspaltung verhindern soll, bei den Hexahydrophtalsäuren nicht, ist höchst unwahrscheinlich und es ist dadurch diese Überlegung der von HANTZSCH aufgestellten Stereochemie des Stickstoffes der Boden entzogen. (Jpr. [2.] **46**. 546—59. 10/12. 92. Freiburg.) BODLÄNDER.

Arthur Michael, *Untersuchungen über Alloisomerie.* II. 7. **A. Michael** und **G. Tissot**: *Über die Addition von Chlor zu mehrbasischen ungesättigten Fettsäuren.* Bisher nahm man fast allgemein an, daſs durch Chlor und Brom stets Derivate gleichartiger Konstitution entstehen, und daſs der Unterschied beider nur in der schwächeren Einw. des Broms liege. Als besonderer Fall zeigte sich hierbei das Auftreten strukturverschiedener Derivate bei der Einw. von Chlor und Brom auf Acetessigäther, ebenso ergaben sich Differenzen bei Chlor- u. Bromderivaten bei Unterss. über Alloisomerie. Die Verss. der Vff. zeigen nun nicht nur fundamentale Unterschiede bei der Zersetzung von Chlor- und Bromderivaten gleicher Konstitution, sondern auch in dem Verhalten der Elemente gegen ungesättigte Körper.

1. *Dimethylmaleïnsäureanhydrid* verhält sich Brom gegenüber vollständig indifferent, nicht aber gegen Chlor, indem dasselbe beim Schütteln mit einer 10%igen Chlorlsg. in Vierfachchlorkohlenstoff (theoretische Menge) im Sonnenlicht mit Leichtigkeit Chlor addiert (Reaktionsdauer ca. 3 Stunden) u. sich hierbei in symmetrisches Dimethyldichlorbernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix}CH_3—CCl—CO\\ CH_3—CCl—CO\end{matrix}>O$ (F. 159—160°, weiſse, kryst. Masse von campherartigem Aussehen, ll. in A., Ä. etc., sehr hygroskopisch) umwandelt. Mit Wasser geht das Anhydrid in die symmetrische Dimethyldichlorbernsteinsäure, $(CH_3)_2C_2Cl_2(CO_2H)_2$ (F. 178—185° je nach dem Erhitzen, identisch mit der von OTTO und BECKURTS, B. **18**. 847 beschriebenen Säure) über.

2. Wird *Citraconsäureanhydrid* mit der berechneten Menge 10%iger Chlorlsg. in CCl_4 in einer weiſsen Stöpselflasche unter Abkühlen dem Sonnenlichte ausgesetzt, so findet Addition von Chlor statt, und es resultiert nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels gelbliches, flüssiges Anhydrid, welches mit k. W. die Citradichlorbrenzweinsäure, $HOCO—CCl(CH_3)—CHCl—CO_2H$ (F. 119—120° unter Zers., krystallin., weiſs, l. in A., Ä. etc.) liefert. Letztere zerfällt bei der trocknen Dest. ziemlich glatt in Chlorcitrakonsäureanhydrid, Salzsäure und W. — Mit W. erhitzt, erleidet die *Citradichlorbrenzweinsäure* Zers. in Chlormethacrylsäure, $C_4O_2H_5Cl$ (F. 59°), Chlorcitrakonsäureanhydrid, $C_5O_3H_3Cl$ (F. 98—100°, glänzende Blättchen, GOTTLIEB), Chlorcitramalsäure, $C_5O_5H_7Cl$ (F. 139°, Prismen aus Essigäther), und vielleicht Citraweinsäure. Ein glatter Übergang ist bei der Behandlung der Citradichlorbrenzweinsäure mit W. nicht zu erreichen, und hat wahrscheinlich SWARTS mit einem Gemische von Dichlor- und Chlorhydroxysäure gearbeitet. Die Bildung der Chlorcitramalsäure bei dieser Rk. ist unter der Annahme zu erklären, daſs die Ggw. von Citrakonsäure die Bildung von unterchloriger Säure durch Einw. von Chlor auf das W. veranlaſst. — Mit konz. wss. Kalihydrat in der Kälte zersetzt, ergab die Citradichlorbrenzweinsäure als Produkte Chlorcitrakonsäureanhydrid (nahe $^3/_5$) und die bisher nicht bekannte Chlormesakonsäure, $HOCO—\dot{C}(CH_3)—\dot{C}Cl—CO_2H$ (F. 208°, sublimiert bei

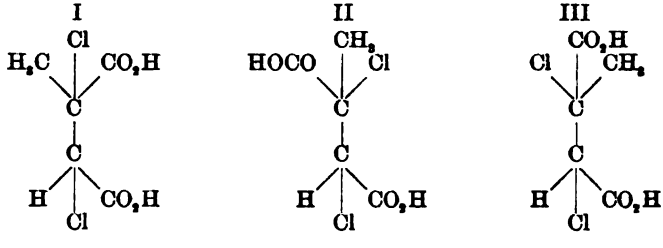
150° in zugespitzten Platten; rhombische Tafeln aus Ä., l. in W., wl. in Bzl., Chlf.). Die gleichen Produkte entstehen mittels alkoh. Kalilsg. — Salze der Chlormesakonsäure: a. Ammoniumsalz (Z. 208—210°, Prismen); — b. Silbersalz (prismatische Tafeln); — c. Bariumsalz mit $4H_2O$ (farbl. Prismen).

3. Die Darst. der *Mesadichlorbrenzweinsäure*, HOCO—CCl(CH_3)—ĊCl—CO_2H (F. 123°, mkr. weifse Prismen aus Bzl.), geschah durch Behandeln des Mesakonsäurechlorids mit 10%iger Chlorlsg. in CCl_4 bei Sonnenlicht unter Eiskühlung u. Schütteln (wenige Stunden) des Additionsproduktes, ClCO—CCl(CH_3)—ĊCl—COCl, mit Wasser. Diese Säure zersetzt sich mit W., resp. Kalihydrat ähnlich, nur langsamer, als die Citrasäure und gab als Zersetzungsprodukte: a. mit W. (bei 100°, 4 Stunden); einen Aldehyd (wahrscheinlich Propylaldehyd), Chlorcitrakonsäureanhydrid, Chlormethakrylsäure und Chlorcitramalsäure (?) (F. 138—139°) oder eine alloisomerische Säure; — b. mit alkoh. Kali: Chlorcitrakonsäureanhydrid und Chlormesakonsäure.

4. Allo-α-β-dichlorbernsteinsäure, HOCO—CHCl—CHCl—CO_2H (F. 175° unter Zers., durchsichtige Prismen aus W., l. in A., ll. in Ä., hygroskopisch), erhalten durch Behandeln des aus Maleïnsäureanhydrid und Chlor in CCl_4 gewonnenen Allodichlorbernsteinsäureanhydrids (F, 95°, silberglänzende Krystalle, fast unl. in CCl_4) mit W. unter Abkühlung. — Zersetzungsprod.: a. mit W. bei 100°: Chlorfumarsäure, HOCO—ĊH—ĊCl—CO_2H (F. 190—191°, Tafeln aus Eg., sublimierbar); — b. mit Überschufs von Kali unter guter Abkühlung: ebenfalls Chlorfumarsäure in fast theoretischer Menge.

5. *$\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure*, HOCO—CHCl—CHCl—CO_2H (F. 213°, glänzende Prismen mit abgestumpften Enden, auch bootförmig, l. in A., Ä., in W. weniger l. als die Allosäure), erhalten durch Chloraddition an Fumarylchlorid mittels Chlor in CCl_4 und Schütteln des Produktes ClCO—CHCl—CHCl—COCl (F. 105—106° bei 45 mm, dickes, farbloses Öl von penetrantem, zu Thränen reizendem Geruch) mit k. W. unter Abkühlung. Die Säure liefert bei der Zers.: a. mit konz. wss. Kalilsg. unter Abkühlung: Chlorfumarsäure, HOCO—ĊH—ĊCl—CO_2H (F. 191°); — mit sd. W.: hauptsächlich Chlorfumarsäure (F. 191°) neben vielleicht Chlormaleïnsäure.

6. Aus obigen Verss. ergiebt sich zunächst, dafs bei organischen Unterss. die bedeutenden Unterschiede, welche sich entsprechende Chlor- und Bromverbb. in den gleichen Rkk. zeigen können, zu berücksichtigen sind. Im Gegensatz zu dem Verhalten obiger betr. Chlorverbb. erhielten FITTIG und KRUSEMARK als Zersetzungsprodukte: a. aus Citradibrombrenzweinsäure mittels sd. W.: Kohlensäure, Brommethacrylsäure und Propylaldehyd; — b. aus Mesadibrombrenzweinsäure mittels W.: Bromcitrakonsäureanhydrid, CO_2, HBr und Propylaldehyd; ferner FITTIG und PETRI aus $\alpha\beta$-Dibrombernsteinsäure mittels sd. W.: glatt Brommaleïnsäure und Bromwasserstoff.



— Die Entstehung von Chlorfumarsäure aus $\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure widerspricht einer geometrischen Erklärung von WISLICENUS, indem kein Grund vorhanden ist, der Chlorsäure eine andere Konfiguration als der Bromsäure zuzuschreiben, und WISLICENUS die Bildung der Brommaleïnsäure aus $\alpha\beta$-Dibrombernsteinsäure als notwendige Folge seiner Hypothese bezeichnet. Auch das Verhalten der Citra- und

Mesasäuren steht im Widerspruch zu der VAN'T HOFF'schen Hypothese. Es sind z. B. die möglichen Konfigurationen der Citradichlorbrenzweinsäure.

Nach den jetzigen stereochemisshen Ansichten kann nur aus der Konfiguration III. Chlorwasserstoff unter Bildung der Chlormesakonsäure abgespalten werden, während thatsächlich nicht diese, sondern die Chlorcitrakonsäure resultiert. (Jpr. [2.] **46**. 381 bis 399. 17/11. [Juli] 92. Bonchurch. Isle of Wight.) WACHTER.

Arthur Michael, 8. *Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Folgerungen aus den Hypothesen Le Bel—van't Hoff und Wislicenus.* Unter der WISLICENUS'schen Hypothese versteht Vf. nur jene Annahme, dafs bei zwei einfach gebundenen Kohlenstoffradikalen die mit den gröfsten Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern, und die daraus hinsichtlich der bevorzugten Konfiguration gezogenen Folgerungen. In einer tabellarischen Übersicht sind von fünf Säuren 46 Rkk., die Resultate derselben nach den LE BEL-VAN'T HOFF'schen und WISLICENUS'schen Hypothesen, die Versucharesultate und die Litteraturangaben zusammengestellt. — Z. B. Rk.: Isokrotonsäure und Cl_2; Resultat nach obigen Hypothesen: Iso-$\alpha\beta$-dichlorbuttersäure; Versuchsresultate: fast nur $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure — und ergiebt sich aus dieser Zusammenstellung, dafs bei diesen Rkk. die Versuchsresultate mit den Hypothesen nicht übereinstimmen. — Vf. wendet sich zunächst gegen das von WISLICENUS angenommene Prinzip, dafs nur bei solchen Konfigurationen von Halogenkörpern, in denen die Halogene in plansymmetrischer Stellung sind, Halogen unter Bildung von ungesättigten Derivaten entzogen werden kann, und gegen die WISLICENUS'sche Annahme, betreffend Konfigurationsänderungen in der Wärme. Es wird hierbei darauf hingewiesen, dafs aus Allodibrombernsteinsäureäther nicht Maleïn-, sondern Fumarsäureäther, und aus Citradibrombrenzweinsäureäther nicht Citra-, sondern Mesakonsäureäther glatt bei ca. 35° entstehen. — Hinsichtlich des durch Addition von Brom zu „Bromwasserstoffkrotonylen" u. Halogenentziehung aus dem entstandenen Tribromprodukt von WISLICENUS gewonnenen „Isobrompseusobutylens" weist Vf. auf FAWORSKY u. DEBOUT hin, welche bewiesen, dafs das von WISLICENUS benutzte Crotonylen aus einem Gemisch bestand, und dafs die sogenannten geometrisch-isomeren Brombutylene nur aus gewöhnlichen Gemischen bestehen können. — Eine andere Methode von WISLICENUS ist die Addition von Brom zu $\alpha\beta$-Dibromäthylenderivaten und Halogenentziehung aus den so entstehenden Produkten, um auf diese Weise das gleichzeitige Auftreten von alloisomerischen Bromverbb. aus gewissen Acetylenderivaten zu erklären. So wurde z. B. die Bildung von zwei Tolandibromiden erklärt, trotzdem diese Verbb. nicht Brom addieren. Hierzu bemerkt Vf., dafs zwei alloisomere Additionsprodukte bei Verbb. entstehen können, welche eine solche Annahme ausschliefsen, und dafs sich Halogene gar nicht in plansymmetrischer Stellung befinden müssen, um mit Leichtigkeit durch Zink aus der Verbindung, unter Bildung von doppelter Bindung entzogen zu werden. Nach Bemerkungen über die Arbeiten von WISLICENUS und BLANK, PÜCKERT und EILOART kommt Vf. zum Schlufs, dafs die WISLICENUS'sche Hypothese, sowie sämtliche von WISLICENUS bei seinen Unterss. gezogenen Folgerungen unhaltbar sind.

Vf. hebt weiter hervor, dafs die Stereochemie so ausgeartet sei, dafs man jetzt die räumliche Anordnung und die Bewegungen der Atome aus Verss. mit vereinzelten Substanzen folgert. Hierbei gelangen zwei in derselben Reihe von Verbb. arbeitenden Chemiker fast immer zu ganz entgegengesetzten Ansichten. Als Beispiel geht Vf. auf die Verss. zur Ermittlung der Konfiguration der Dimethylbernsteinsäuren näher ein und wendet sich u. a. gegen die Hypothese von C. A. BISCHOFF (**90**. I. 750) über „dynamische Isomerie", auf welche BISCHOFF noch besteht, um Anhydridbildung etc., sowie die Nichtexistenz von Verbb. zu erklären, deren Bildung durch Kollision verhindert wird. Körper vom Typus $\begin{matrix} C-C-CO \\ C-C-CO \end{matrix}$ vermögen z. B. nach BISCHOFF Ha-

logene nicht zu addieren, da für die Halogene kein „Platz“ mehr vorhanden ist, und wird zum Beweis die Beständigkeit des Pyrocinchonanhydrids und des Dicarbintetracarbonsäureäthers gegen Halogene angeführt. Letzterer Äther kann aber nach DEMUTH und MEYER (**88**. 323) Brom addieren, was auch nach v. BAEYER (**90**. II. 435) hinsichtlich des Pyrocinchonsäuremethyläthers gilt. Chlor und Pyrocinchonsäureanhydrid verbinden sich nach v. BAEYER leicht mit einander. — Am Schlusse protestiert Vf. gegen die Ableitung von allgemeinen Prinzipien einer atomistischen Mechanik aus vereinzelten Thatsachen und erinnert daran, daſs sämtliche chemischen Rkk. sicherlich allgemeinen Gesetzen sich unterwerfen müssen. (Jpr. [2.] **46**. 400 bis 424. 17/11. [Juli] 92. Bonchurch. Isle of Wight.) WACHTER.

Arthur Michael, 9. *Die van't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren.* Der zweite Hauptsatz der VAN'T HOFF'schen Lehren, welcher seit den Unterss. von J. WISLICENUS als eine der wichtigen Stützen dieser Hypothese angesehen worden ist, ist derjenige Teil, wo Thatsachen u. Theorie am meisten auseinander gehen. Die Tetraëdergestalt, welche von WISLICENUS für das Kohlenstoffatom angenommen wurde, erscheint als eine Zufälligkeit, da die räumliche Form der Atome wohl nicht von der Wertigkeit derselben abhängen kann, da sonst ein einwertiges Atom nur als eine Linie zu betrachten wäre, und einem zweiwertigen Atom keine körperliche Gestalt zukommen würde. — Unsere eigentlichen Kenntnisse über die Natur der doppelten Bindung sind so gut wie Null, und geht nur das klar aus dem Verhalten ungesättigter Verbb. hervor, daſs die doppelte Bindung in ihrem Wesen zu verschieden von der einfachen sein muſs, um damit vergleichbar zu sein. Die Bildung eines Gemisches von Dibrommaleïn- und Dibromfumarsäure aus Acetylendicarbonsäure, das gleichzeitige Entstehen von zwei Dibromzimmtsäuren aus Phenylpropiolsäure und Brom, ferner von zwei Tolandibromiden aus Tolan und Brom stehen mit den nicht frei beweglichen ungesättigten Kohlenstoffradikalen und damit mit der Ansicht im Widerspruch, daſs ein prinzipieller Unterschied zwischen Äthan- und Äthylenderivaten hinsichtlich der Drehung und Nichtdrehung der Kohlenstoffradikale vorhanden sei.

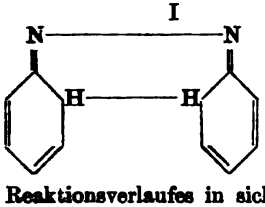
Wäre die Auffassung VAN'T HOFF's richtig, daſs vor einer Addition eine gänzliche Trennung der ungesättigten Kohlenstoffradikale und noch dazu eine Drehung derselben in der Richtung der allo-isomerischen Umwandlung stattfinde, so müſste nach Vf. bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Maleïnsäure auch Dibromessigsäure entstehen. Jedenfalls wäre nach dieser Annahme die Bildung von Dibromfumar- und Maleïnsäure nur durchzuführen, wenn das Halogen nicht in „plansymmetrischer Stellung“ sich addierte, u. in einem solchen Falle ist kein Grund vorhanden, warum nicht eine zweifache Addition stattfinden solle. Ähnliches ergiebt sich aus der Bildung von Acetylendicarbonsäureäther aus Dibromfumarsäureäther, während die glatte Bildung von Fumarsäureäther aus Allodibrombernsteinsäureäther der stereochemischen Erklärung geradezu widerspricht. Einer richtigen Vorstellung über die räumlichen Verhältnisse der Atome im Mol. muſs ein tieferer Einblick in die Natur der Atomvalenzen vorhergehen (LOSSEN), u. wird man dann auch in einfacher Weise die bekannten Rkk. betreffs der gegenseitigen Beziehungen gesättigter u. ungesättigter Körper erklären können. (Jpr. [2.] **46**. 424—27. 17/11. [Juli] 92. Bonchurch. Isle of Wight.) WACHTER.

E. Nickel, *Über graphochemisches Rechnen. Teil III. Zur Graphochemie der Kohlenstoffverbindungen* $C_nH_mO_p$. Als Koordinaten wählt Vf. die Prozente Kohlenstoff und Wasserstoff der Verb.; die Sauerstoffprozente ergeben sich als Rest vom Hundert. Die Unterschiede isomerer und polymerer Verbb. verschwinden hierbei natürlich; inwieweit trotzdem das angedeutete graphische Verfahren zur leichteren Orientierung nützlich sein kann, dafür liefert nur die Durchrechnung der vom Vf. mitgeteilten Beispiele einen Anhalt. (ZP. **10**. 621—37. 22/11. 92. Berlin.) NERNST.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe.* VI. *Azobenzol* (S. 76). Eine Verb. der Formel $C_6H_5.N:N.C_6H_5$ dürfte mit des Vfs. Farbenregel nicht in Beziehung stehen und müfste farblos sein. Indessen ist Azobenzol eine lebhaft orangerot gefärbte Verb. Die Formel $C_6H_5.N:N.C_6H_5$ würde das Azobenzol den Diazosalzen, z. B. $C_6H_5.N:N.Cl$ nahebringen, aber diese sind farblos, und deshalb scheint dem Vf. die gewöhnlich dem Azobenzol zugeschriebene Formel einer Änderung zu bedürfen. Nun hat Werigo (1872) auf die Leichtigkeit hingewiesen, mit welcher Azobenzol Additionsverbb. eingeht, und ein Hexabromid beschrieben; er stellte auch ein farbloses Tetrabromsubstitutionsprod. dar. Nach Untersuchungen, die E. Mills auf des Vfs. Veranlassung ausgeführt hat, gehört das Hexabromid nicht zur Klasse der Diazoperbromide. Bei Behandlung der Verb. mit NH_3 erhielt Mills nur Bromsubstitutionsprodd. des Azobenzols, hauptsächlich Di-p-brombenzol, aber kein Azoimid. Das farblose Tetrabromsubstitutionsprod. entsteht durch Einw. von Brom auf eine h. alkoh. Lsg. von Azobenzol und giebt bei der Reduktion ein farbloses *Tetrabrombenzidin*, welches wahrscheinlich mit dem von Claus und Bäsler aus Benzidin dargestellten Prod. identisch ist. Da es nicht gelang, die farblose Tetrabromverb. aus Di-p-bromazobenzol zu erhalten, ist es zweifellos, dafs kein Bromatom im Tetrabromderivat sich in p-Stellung zu den Stickstoffatomen befindet. Alkylderivate des Hydrazobenzols darzustellen, mifslang; beim Kochen mit Zinkchlorid und A. liefert es Benzidin.

Da die Einführung von Brom in eine gefärbte Verb. gewöhnlich die Farbe verstärkt, so geht aus der Umwandlung des Azobenzols in ein farbloses Bromderivat hervor, dafs bei der Bromierung sich der Charakter der Verb. ändert. Das Tetraderivat hat wahrscheinlich die Formel $C_6H_3Br_2.N:N.C_6H_3Br_2$. Die dem Azobenzol gewöhnlich zugeschriebene Verb. mufs als ungenügend betrachtet werden, nicht nur weil es eine gefärbte Verb. ist, sondern auch, weil es sich mit Brom mit einer Leichtigkeit verbindet, welche bei Monoderivaten des Benzols ungewöhnlich ist, ferner weil es eine beträchtliche Menge eines m-Monobromderivates bildet u. ein höheres Bromderivat, in welchem anscheinend kein Bromatom p-Stellung einnimmt, ein Umstand, der bei Monobenzolderivaten, die keine sauren Radikalen enthalten, sehr ungewöhnlich ist, und endlich, weil es ein farbloses Tetrabromderivat bildet. Die Formel I

I



für das Azobenzol würde allen diesen Eigenschaften Rechnung tragen und die Bildung von Benzidin und Diphenylin, sowie die neuerlichen Beobachtungen über die Entstehung von Diphenylaminderivaten aus dem Azobenzol ähnlichen Verbb. bei der Reduktion erklären. Die Formel ist aber sehr ungewöhnlich u. würde die Annahme eines noch nicht anerkannten Reaktionsverlaufes in sich schliefsen. — An der Diskussion beteiligten sich Green u. Friswell. (LChS. **66**. [1/12.* 92.]; ChN. 311—12. 23/12. 92.) Bodländer.

E. Paternò, *Stereochemie.* In einer in Odessa erschienenen Schrift über die Entw. der Stereochemie von Besrjedka hat derselbe Bezug genommen auf eine ältere Arbeit von Paternò (**69**. 541) über das Pentachloräthan, C_2HCl_5, und daran Bemerkungen geknüpft. Vf. weist dieselben zurück und zeigt durch Wiederabdruck der betreffenden Stellen seiner damaligen Arbeit, dafs die irrtümliche Auffassung Besrjedka's aus der unvollständigen und ungenauen Lesung hervorgegangen ist. (RAL. [5.] **1**. 360. [4/12.* 92.].) Sachsse.

E. Féry, *Untersuchung der chemischen Reaktionen in einer flüssigen Masse durch den Brechungsindex.* Eine chemische Veränderung in einer flüssigen M. modifiziert sämtliche physikalischen Eigenschaften derselben. Vf. hat nun untersucht, ob die Veränderung, die der Brechungsindex erfährt, nicht zur genaueren Bestimmung der

in der Fl. verlaufenden Rkk. dienen könne. Es sei die Einw. einer Fl. A auf eine andere Fl. B zu untersuchen, so bereitet man eine Reihe von Gemischen, die verschiedene Mengen der beiden Reagenzien enthalten. Man bestimmt den Index von jedem dieser Gemische und kann nun den Gang der Rk. darstellen, indem man den Gehalt der Fll. als Abszisse und die entsprechenden Indizes als Ordinaten benutzt. Hat man es mit zwei Substanzen zu thun, die sich ohne Verb. mischen, so wird der Index in jedem Falle durch ein einfaches Mittel gegeben sein, und man erhält eine Gerade:

$$Y = \left(\frac{n-n'}{P}\right) x + n',$$

wo n und n′ die Indizes der Fll. A und B und P der Gehalt von B ist. Bilden sich dagegen eine oder mehrere Verbb., so kann man die Regel der Gemische nicht anwenden, und der Gang der Rk. wird im allgemeinen durch eine Reihe von geraden Linien dargestellt, wobei jeder Winkel zwischen denselben einem bestimmten chemischen Zustande der Fl. entspricht. Vf. giebt hierfür einige Beispiele, die sich auf die Bildung von Salzen durch Mischung von Natronlauge und Salpetersäure und auf die Zers. von Salzen, z. B. von Chlorammonium durch Kali oder von Natriumacetat durch HCl beziehen. Hierbei muſs in allen Fällen die Hydratationskurve der Körper, die man untersuchen will, bekannt sein. Bei den Salzen ist die Thatsache der Wasseraufnahme schon bekannt und besprochen, sie ist aber ganz allgemein. Mineralsäuren und organische Säuren, Alkalien u. eine groſse Zahl organischer Verbb. wie Glycerin, können in den Kurven Brüche zeigen, deren Existenz man nicht anders als durch die Annahme von flüssigen Hydraten erklären kann. Für Schwefelsäure erhält man z. B. die folgenden Brechpunkte, bei den unter I stehenden Gehalten an H_2SO_4, woraus die unter II stehende Zus. der Fl. folgt:

I	n—1	II
56,5	0,404	$H_2SO_4.4H_2O$
73,0	0,418	$H_2SO_4.2H_2O$
79,5	0,436	$H_2SO_4.1^1/_2H_2O$
84,5	0,438	$H_2SO_4.H_2O$.

Das vom Vf. beschriebene Verfahren kann bei der Unters. von neuen, auf dem gewöhnlichen Wege schwierig festzustellenden Rkk. dienlich sein. (Cr. **115**. 1309—12. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

Berthelot, *Verbrennungswärme des Camphers.* (An. [6.] **28**. 126—39. — C. **93**. I. 7) ARENDT.

Berthelot und **Matignon**, *Thermische Untersuchungen über Glyoxylsäure,* $C_2H_2O_3.H_2O$. (An. [6.] **28**. 139—44. — C. **92**. II. 565.) ARENDT.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen. 28. Abhandlung.* **F. Stohmann** und **H. Langbein**, *Isomere Allyl- und Propenylverbindungen.* (Jpr. [2.] **46**. 530—46. — C. **92**. II. 819.) BODLÄNDER.

Maurice Prud'homme, *Beziehung zwischen den Bildungswärmen u. den Temperaturen des Reaktionspunktes.* Nach dem von BERTHELOT ausgesprochenen Prinzipe der maximalen Arbeit entstehen vorzugsweise die Körper, bei deren Bildung die gröſste Wärmeentwicklung stattfindet. Man leitet daraus ab, daſs die Wirkung fremder Energien, die die Verb. eines Körpers mit anderen Körpern derselben Funktion verzögern kann, um so weniger hervortreten wird, je gröſser die bei der Verb. entwickelte Wärme ist. BERTHELOT hat wiederholt gezeigt, daſs bei gleichartigen Rkk. die Anfangstemperatur um so niedriger ist, je gröſser die entwickelte Wärme ist. Andererseits hat RAOULT PICTET festgestellt, daſs jede chemische Rk. bei sehr niederen

Temperaturen zwischen —155° und —125° aufhört, bei höheren Temperaturen aber wieder anhebt und bei einem bestimmten Grad beginnt, der für den Reaktionspunkt charakteristisch ist.

Zieht man die Temperaturen von dem absoluten Nullpunkt ab, so verbindet sich Schwefelsäure mit Kali, Natron und Ammoniak, resp. bei 183°, 193° und 213°, und wirkt auf Kalium und Natrium bei 205° und 223°. Die Rkk. der Salpetersäure mit den Alkalien beginnen bei einigen Graden niedriger als die der Schwefelsäure. Nun sind die Wärmeentwickelungen bei der Bildung der festen Salze aus fester, wasserhaltiger Base und Säure:

$^1/_2K_2SO_4$	40,7 Cal.	KNO_3	42,6 Cal.
$^1/_2Na_2SO_4$	34,7 „	$NaNO_3$	36,1 „
		$NH_4.NO_3$	34,0 „ (Die Base gasförmig).

Die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Nitrate ist gröfser als bei der Bildung der Sulfate. Salpetersäure mufs sich also mit Kali und Natron bei niedrigeren Temperaturen verbinden als Schwefelsäure und verbindet sich auch so. Ammoniak, Natron und Kali verbinden sich mit Säuren bei mehr und mehr niedrigen Temperaturen. Es scheint eine Beziehung zwischen der absoluten Temperatur des Reaktionspunktes und der Bildungswärme aus den Elementen zu bestehen. Für die gleiche Reihe von Körpern ist das Prod. aus Bildungswärme Q mit der absoluten Temperatur des Reaktionspunktes T nahezu konstant. Die Bildungswärmen der festen Sulfate aus den Elementen und daneben die Prodd. $Q \times T$ sind:

$S + O_4 + K_2$	= 342,2 Cal.	$342,2 \times 183 = 626$
$S + O_4 + Na_2$	= 326,4 „	$326,4 \times 193 = 629$
$S + O_4 + N_2 + H_8$	= 282,2 „	$282,2 \times 213 = 601$.

Für die Nitrate hat man mit denselben Temperaturen wie für die Sulfate:

$$118,7 \times 183 = 216 \qquad 110,6 \times 193 = 213.$$

Andererseits ist bekanntlich für dieselbe Reihe von Salzen die molekulare spez. Wärme $M \times C$ nahezu konstant. Man kann also schreiben:

$$Q \times T = K \times M \times C \quad \text{oder} \quad \frac{Q}{M} = K \frac{C}{T}.$$

Für dieselbe Reihe von Körpern ist die Bildungswärme der Masseneinheit proportional der spezifischen Wärme und in umgekehrtem Verhältnis mit der absoluten Temperatur des Reaktionspunktes. (Cr. **115**. 1307—8. [26/12.* 92.].) Sachsse.

Anorganische Chemie.

L. **Ouvrard**, *Phosphorjodosulfid.* Trockener Schwefelwasserstoff reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Jodphosphor, bei 110—120° entwickelt sich dagegen langsam Jodwasserstoff, wobei man diese Temperatur indes nicht überschreiten darf, weil sich sonst das Prod. wieder zers. Sobald die Entwicklung aufhört, läfst man im H_2S-Strome erkalten und behandelt mit Schwefelkohlenstoff. Bei Verdunstung desselben im CO_2-Strome erhält man Krystalle des Jodosulfids, dessen Entstehungsgleichung:

$$2PJ_2 + 3HS = P_2S_2J + 3HJ$$

ist. Das Jodosulfid bildet glänzende Prismen von goldgelber Farbe, stark lichtbrechend. Dieselben sind an trockener Luft unveränderlich, während sie an feuchter Luft H_2S entwickeln. An der Luft erhitzt, schm. sie bei 106° zu einer klebrigen Fl., die leicht überschmolzen bleibt, gegen 300° entzünden sie sich und entwickeln

dabei Jod. K. W. ist auf das Jodosulfid ohne Einw., h. W. wirkt rasch zersetzend. Man kann diese Verb. auch einfacher darstellen, indem man Schwefel, Phosphor u. Jod in den der Formel entsprechenden Verhältnissen in Schwefelkohlenstoff l., eindampft u. den Rückstand in einem inaktiven Gase auf 120° erhitzt. Die geschmolzene M. wird dann mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Oder man läfst Jod auf das in Schwefelkohlenstoff gel. Phosphortrisulfid einwirken. Bei Einw. von H_2S auf Phosphortrijodid erhält man verschiedene Produkte, auf die Vf. zurückkommen wird. (Cr. **115**. 1301—3. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

H. Cormimboeuf, *Einwirkung von Kali und Natron auf Antimonoxyd.* Eine konz. Kalilauge kann mit Antimonoxyd zwei krystallisierte Verbb. erzeugen, die Base und Säure in demselben Verhältnisse 3 : 1 enthalten, sich aber durch Krystallform und Wassergehalt unterscheiden. *Wasserfreies Kaliumtriantimonit.* Eine Lsg. von 2 Tln. Kali in 2 Tln. W., die 1 Tl. Antimonoxyd suspendiert enthält, giebt nach einigen Augenblicken in der Siedehitze orthorhombische Prismen, die lebhaft auf das polarisierte Licht wirken und die Zus. $KO.3SbO_3$ haben. Die Verb. zers. sich leicht durch k. W. und verwandelt sich an der Luft schnell in Antimonoxyd und kohlensaures Kali. *Wasserhaltiges Triantimonit.* Setzt man zu der gleichen Kalilauge in der Siedehitze so lange Antimonoxyd, bis dieses nicht mehr aufgelöst wird, so erhält man beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation von rechtwinkeligen Blättchen, die gleichfalls auf das polarisierte Licht einwirken u. die Zus. $KO.3SbO_3.3HO$ haben. K. W. zers. beide Triantimonite zuerst unter Entstehung von prismatischem Antimonoxyd, sobald aber das W. auf Kosten des Salzes mit 5% Kali beladen ist, bilden sich oktaedrische Krystalle des regulären Systems. Sobald das W. 20,9% seines Gewichtes Kali aufgenommen hat, hört die Zers. auf.

Natriummonoantimonit. Diese Verb. ist schon von Terreil auf anderem Wege erhalten worden. Man stellt sie leicht dar, indem man eine Lsg. von 1 Tl. Ätznatron in 2 Tln. W. in der Siedehitze mit Antimonoxyd sättigt, dann in eine grofse Menge sd. W. gieſst und filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich quadratische Tafeln ab, die, in reinem W. gelöst, aus diesem wieder in Form von Oktaedern krystallisieren, die lebhaft auf das polarisierte Licht wirken. Die Zus. ist $NaO.SbO_3.6HO$. *Wasserhaltiges Natriumsesquiantimonit.* Man l. Antimonoxyd in einer sd. Lsg. von 1 Tl. Natron in 2 Tln. W. in kleinen Portionen bis zur Sättigung auf. Beim Erkalten scheidet die Fl. reichliche Krystalle von $2NaO.3SbO_3.HO$ ab. *Natriumdiantimonit.* Dieselbe Natronlauge in der Siedehitze mit überschüssigem Antimonoxyd versetzt, giebt rhombische Tafeln, $NaO.2SbO_3$. *Triantimonit.* Wendet man dabei nicht Siedehitze, sondern 100° an, so erhält man Krystalle von $NaO.3SbO_3$.

Das Monoantimonit zers. sich an der feuchten Luft rasch in amorphes Antimonoxyd und kohlensaures Natron, reines W. giebt in der Kälte und in der Wärme prismatisches Antimonoxyd. Das Sesqui-, Di- und Triantimonit erfahren mit Lsgg., die 94,3, 188,6, resp. 113,2 g Alkali pro Liter enthalten, keine Veränderung. (Cr. **115**. 1305—7. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

A. Joannis, *Schmelzung des kohlensauren Kalkes.* LE CHATELIER hat bei seinen Versa. (Seite 200) zusammengesinterte Massen erhalten, die krystallinisch waren, und nach LE CHATELIER zeigen, dafs eine breiige Schmelzung stattgefunden hatte. Vf. hat ebenfalls mit reinem Carbonat zusammengeballte, krystallinische Massen von der Härte der Kreide erhalten, daraus aber geschlossen, dafs keine Schmelzung erfolgt sei. Erst dann, wenn die M. hart genug war, um poliert u. dünn geschliffen werden zu können, wurde Schmelzung angenommen. Das D. war alsdann 2,57. Der geringe Unterschied zwischen diesem D. und dem des Marmors erklärt sich leicht aus dem Vorhandensein kleiner Höhlungen in der M., die sich mikroskopisch beobachten liefsen. Was das Zusammenballen und die Kontraktion der M. anlangt, so zeigen

die meisten Substanzen diese Erscheinungen, wenn man sie erhitzt, ohne daſs man dann gleich Schmelzung annimmt. Die krystallinische Beschaffenheit der zusammengesinterten M. besagt auch nichts, denn der gefällte kohlensaure Kalk hat für sich u. ohne weiteres krystallinisches Ansehen. (Cr. **115**. 1296—98. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

F. Göpel, *Über einige Versuche betreffend die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Wasser.* Wenn Aluminiumbleche einige Zeit mit warmem oder kaltem W. in Berührung bleiben, zeigen sich weiſse Ausschwitzungen, die auch nach dem Herausnehmen des Metalls aus dem W. weiter wuchern u. von einer langsamen Gewichtszunahme begleitet sind. Dagegen soll Aluminium gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähiger sein. Rohre, welche sich 7 Monate im Freien befanden, zeigten keine sichtbaren Beschädigungen. Galvanische Erregung scheint nicht die Ursache der Oxydation zu sein, da auch reinstes Aluminiumblech dieselbe Erscheinung zeigte. Am stärksten ist dieselbe nach dem Liegen von Aluminium in h. W. Die Luft wird aus den feinen Proben ausgetrieben, u. Feuchtigkeit dringt in das Innere des Metalls. Es erklärt sich daraus, daſs noch eine langsame Gewichtszunahme des Versuchsstückes erfolgt, wenn an der Oberfläche keine Veränderungen mehr wahrnehmbar sind. (ZI. **12**. 419—22.) MUHLERT.

J. H. Gladstone, *Über die Reaktionen von Ferrisalzen mit Sulfocyaniden.* In seinen Unterss. über diesen Gegenstand (**92**. II. 922) erwähnt VERNON die älteren Verss. des Vfs. (1857) und giebt an, daſs dieselben mit dem Gesetze der Massenwirkung nicht im Einklang ständen. Bei genauer Vergleichung der Resultate des Vfs. und VERNON's ergiebt sich aber, daſs die ersteren mit VERNON's Verss. nicht nur nicht im Widerspruch stehen, sondern in wesentlichen Punkten durch dieselben bestätigt werden. VERNON folgert aus Verss. über die Färbung einer Mischung äquivalenter Mengen Eisenchlorid und Rhodankalium einerseits u. einer durch Wechselzersetzung von Bariumrhodanid mit Ferrisulfat erhaltenen Lsg. andererseits, daſs bei unendlich groſser Konzentration äquivalente Mengen von Rhodanid und Eisenchlorid fast vollständig unter Bildung von Ferrirhodanid reagieren, u. daſs die Ferrirhodanidbildung abnimmt, wenn mehr Ferrichlorid mit einem Äquivalent Kaliumrhodanid vermischt wird. Dieser Schluſs ist falsch, weil durch Wechselzersetzung von Bariumrhodanid mit Ferrisulfat keineswegs reines Ferrirhodanid entsteht, sondern daneben S und Ferrosalz und weil die Färbung der aus dem Präparat erhaltenen Lsg. sowohl durch Zusatz von Ferrichlorid als von Kaliumrhodanid verstärkt wird.

Durch die Verss. VERNON's, in welchen die Färbungen verglichen werden, die bei den Rkk. verschiedener Rhodanide mit Ferrichlorid und mit anderen Ferrisalzen bei verschiedenen Verdünnungen entstehen, werden die älteren Angaben des Vfs. bestätigt oder erweitert. Bei Unters. des Einflusses der Temperatur auf die Färbung der verschiedenen Lsgg. hat VERNON übersehen, den Temperatureinfluſs auf die Färbung der nicht aus Ferrirhodanid bestehenden Ferrisalze zu berücksichtigen. Nach des Vfs. Verss. geht aber die Färbung einer Ferrichloridlsg. beim Erwärmen aus Orange in ein tiefes und fast reines Rot über, u. diese Änderung der Färbung hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Verdünnung u. der Erwärmungsdauer ab. Berücksichtigt man die Veränderung der Farbe der rhodanidfreien Ferrisalzlsg., so ergiebt sich, daſs Temperaturerhöhung die Färbung der Ferrirhodanidlsg. verringert. Dies folgt nicht nur aus Verss. mit der aus äquivalenten Mengen Kaliumrhodanid und Ferrichlorid bereiteten Lsg. und mit der Lsg., die durch Umsetzung von Bariumrhodanid mit Ferrisulfat entsteht, sondern auch aus Verss. mit Lsgg., in welchen 1 Äquivalent Ferrichlorid mit 100 Äquivalenten Kaliumrhodanid vermischt waren, in welchen nach dem Gesetz der Massenwirkung kein Ferrichlorid mehr enthalten gewesen sein kann. Die Farbstärke dieser Lsg. wurde beim Erwärmen von 20° auf 60° um 50% verringert. Dieses Ergebnis scheint dafür zu sprechen, daſs

beim Eisenrhodanid Temperaturerhöhung wirkt wie die Verdünnung, während des Vfs. Unters. der Legg. anderer gefärbter Salze das Gegenteil ergeben hatte. Indessen ist es möglich, daſs die Temperaturerhöhung nicht direkt die Färbung des Ferrirhodanids erniedrigt, sondern die Menge des entstehenden Ferrirhodanids infolge Beeinflussung der Affinitäten vermindert. (ChN. **67**. 1—3. 6/1.) BODLÄNDER.

Wm. H. Wahl, *Beobachtungen über Wolframeisen.* Einige Legierungen von Wolfram u. Eisen erwiesen sich als nicht homogen, indem in der feinkrystallinischen Grundmasse gröſsere u. kleinere Partien auftraten, die deutliche Spaltbarkeit zeigten. Beim Aufschlieſsen der Probe mit Königswasser und beim Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat blieb ein schwerer, schwarzer, pulveriger, unl. Rückstand, dessen Menge in beiden Fällen gleich war, u. der (ohne weitere Prüfung) für Wolfram angesehen wurde. Die Zus. der Probe war:

C	P	Si	Mn	Fe	W. (metallisch)	W. (als Legierung)
0,85	0,041	0,14	Spur	42,28	22,54	34,35

D. war 10,14. Das Verhältnis von Eisen zu dem als Legierung vorhandenen Wolfram entspricht genau der Formel Fe_4W, und es ist demnach wahrscheinlich, daſs Eisen sich höchstens mit der dieser Verb. entsprechenden Menge Wolfram legiert, und daſs überschüssiges Wolfram unverbunden zurückbleibt. (PFr. Dezember 1892. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

W. N. Hartley und **H. Ramage**, *Manganborat, seine Konstitution und Eigenschaften.* Das aus Mangansulfat u. Alkaliboraten bereitete u. bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete Manganborat verliert bei 100° 11,84% seines Gewichtes an W. u. bei Erhitzung von 100° auf Rotglut weitere 19,65%. Es hat also die Formeln:

Gew. Temperatur	100°	Rotglut
$BO_3\left\{\begin{matrix}Mn\\HH\\HH\end{matrix}\right\}BO_3.H_2O$	$BO_3\left\{\begin{matrix}Mn\\HH\\HH\end{matrix}\right\}BO_3$	$Mn(BO_2)_2$.

Beim Erhitzen von 100° auf Rotglut nimmt das W. nicht gleichmäſsig ab, vielmehr bleibt in gewissen Temperaturintervallen das Gewicht des Salzes konstant. Der Vf. folgert daraus, daſs folgende Zwischenprodukte existieren:

T.	100°	170°	195—220°	255°
Formel:	$MnH_4(BO_3)_2$	$MnH_2B_2O_5$	$Mn_{11}H_{20}B_{22}O_{54}$	$Mn_5H_{10}B_{12}O_{29}$

T.	295—305°	dunkle Rotglut	helle Rotglut
Formel:	$Mn_3H_4B_6O_{14}$	$Mn_4H_2B_8O_{17}$	$Mn(BO_2)_2$

Es wurde die Löslichkeit des Manganborats in mehreren Salzlsgg. untersucht und gefunden, daſs dieselbe bei 18° ein Maximum und bei 80° ein Minimum besitzt. Es folgt daraus, daſs das Hydrat $MnH_4(BO_3)_2.H_2O$ in der Lsg. allmählich entwässert wird. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 313—14. 23/12. 92.) BODLÄNDER.

A. Joly, *Ammoniakalische Derivate des Rutheniumsesquichlorids.* Das nach den Methoden des Vfs. (**92**. I. 474) dargestellte Sesquichlorid absorbiert trocknes Ammoniak, wobei sich die Temperatur erhöht, so daſs man mit Eis abkühlen muſs. Die entstehende Verb. ist $Ru_2Cl_6(NH_3)_x$, vielleicht bestehen auch noch Verbb. mit geringerem NH_3-Gehalte. Bei Einw. von W. auf diese Verb. erhält man sofort eine tief rotviolette Fl., die Lsg. ist indes unvollständig und wird erst vollständig, wenn man das W. mit Ammoniak gesättigt hat. Wirft man etwas wasserfreies Sesquichlorid in eine bei niederer Temperatur gesättigte Ammoniakflüssigkeit, und digeriert man das Ganze einige Zeit bei 40°, so erhält man eine tief dunkelrote Fl., die beim Ab-

kühlen braune glänzende Krystallblättchen absetzt, dieselben bestehen aus dem ammoniakalischen Oxychlorid $Ru_2(OH)_2Cl_4(NH_3)_7.3H_2O$. Die Lsg. dieses Salzes sieht im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden violett aus. Das Färbevermögen ist mit den in dieser Beziehung stärksten organischen Stoffen vergleichbar. Seide wird durch einfaches Eintauchen rotbraun gefärbt. Eine Lsg. von $^1/_{10000}$ ist tiefrot und läfst nur rote und orangene Strahlen hindurch, eine Lsg. von $^1/_{5\,000\,000}$ ist noch deutlich rötlich. Die trockne Verb. ist am Lichte unveränderlich, die Lsg. entfärbt sich aber am Sonnenlichte und läfst einen Nd. von Sesquioxyd fallen. Die Zers. ist rasch, wenn man zum K. erhitzt, wobei noch verschiedene Zwischenprodukte entstehen, deren Unters. indes schwierig ist.

Konz. Salzsäure giebt mit den Lsgg. des ammoniakalischen Sesquichlorids einen braunen Nd. des Chlorhydrats $Ru_2(OH)_2Cl_4(NH_3)_7.HCl.3H_2O$, dessen verd. Lsg. gelb aussieht. Bei Zunahme der Verdünnung geht die gelbe Farbe in Rot über, ein Tropfen Ammoniak oder einer fixen Base führt die gelbe Farbe sofort in Rotviolett. Durch doppelte Zers. mit Silbersalzen in saurer Lsg. giebt das Chlorhydrat des Oxychlorids gut krystallisierte Salze, deren gelbe Lsgg. in Berührung mit Basen rot werden. (Cr. **115**. 1299—1302. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

A. Ditte und **R. Metzner**, *Einwirkung von Wismut auf Chlorwasserstoffsäure.* Die Reaktion:

$$Bi + 3HCl = BiCl_3 + 3H + [90{,}6—3.22{,}0] \ldots + 24{,}6$$

unterscheidet sich wenig von der betreffenden Rk. beim Antimon, die +25,4 entwickelt, so dafs beide Metalle sich ungefähr in gleicher Weise verhalten müssen. In der That läfst sich dementsprechend bei Behandlung von Bi mit HCl auf keine Weise eine H-Entwicklung hervorrufen. Dennoch findet man nachher manchmal Bi in Lsg., diese Erscheinung beruht aber wie bei dem Antimon auf der Mitwirkung des O. Die Reaktion:

$$2Bi + 3O + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O + [2.90{,}6 + 3.58{,}2—6.22] \ldots 224{,}2,$$

die +37,3 Cal. pro Mol. HCl entwickelt, ist ganz dieselbe wie bei dem Antimon, wobei dieses +37,6 Cal. entwickelt.

Die Oxydationswärme des Wismutes, +137,8 Cal., läfst die Oxydation dieses Metalls an der Luft erklärlich scheinen. Läfst man das Bi in lufthaltigem, aber CO_2-freiem W. liegen, so bedeckt es sich mit Krystallen von Wismutoxydhydrat, die sich in W. nicht l., so dafs sich die Fl. mit H_2S nicht färbt. Antimon verhält sich anders, die Fl. färbt sich mit H_2S mehr oder weniger orangerot, es ist aber bemerkenswert, dafs sich kein Nd. bildet. Das in einer verd. und von anderen Substanzen ganz freien Fl. sich bildende Antimonsulfid ist vollständig in W. l., so dafs man die orangerote Lsg. mehrere Wochen unverändert aufbewahren kann. Sobald aber ein Tropfen HCl zugesetzt wird, erfolgt alsbald ein Absatz von Sulfid, und die Fl. wird farblos. (Cr. **115**. 1303—5. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

Organische Chemie.

R. Anschütz und **E. Parlato**, *Über den Oxomalonsäureäthylester.* Der Oxomalonsäureäthylester wird aus gepulverten mesoxalsaurem Ba erhalten, das mit A. übergossen, in den man HCl einleitet, $C_7H_{10}O_6$, K_{14}. 100—101°, D^{16}_{16}. 1,1355, mit Wasser tritt Vereinigung zu *Dioxymalonsäureester* ein, $C_7H_{12}O_6$, F. 57°. Diese Verb. ist schon von CONRAD u. BRÜCKNER dargestellt u. als Mesoxalsäureester bezeichnet, bei der Einw. von Br auf Acettartronsäureester entsteht übrigens zunächst Oxomalonester und erst hieraus Dioxymalonsäureester. (B. **25**. 3614—17. Bonn. Univ.-Lab. 9/1. [15/12. 92.].) WAGNER.

F. Stanley Kipping, *Die Reduktionsprodukte von Dimethyldiacetylpentan.* Wenn man das durch Hydrolyse von Dimethyldiacetylpimelinsäureäthyläther dargestellte Diketon, das Dimethyldiacetylpentan (KIPPING und MACKENZIE **91**. II. 292. 374) der Reduktion unterwirft, so entsteht ein Gemisch annähernd gleicher Mengen *Dimethyldihydroxynonan* und einer Verb., die nach ihrer Entstehungsart als *Tetramethyldihydroxyheptamethylen*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3).C(CH_3).OH\\ CH_2.CH(CH_3).C(CH_3).OH\end{matrix}$, aufgefaßt werden kann. Wenn man das durch Erhitzung einer Lsg. des Ketons in wasserhaltigem Ä. mit Natrium gewonnene Rohprodukt mit Wasserdampf destilliert, so geht ein farbloses Öl von eigentümlichem Geruch über, u. es bleibt ein fast farbloses, nicht flüchtiges Öl zurück. — Schließt man Pinakone und andere Kondensationsprodukte, die durch einen sehr hohen K. charakterisiert sein würden, aus, so können nur drei Verbb. bei der Reduktion entstehen, die beiden obengenannten und der Ketonalkohol, $CH_3.CO.CH(CH_3).(CH_2)_3.CH(CH_3).CH(OH).CH_3$. Da das nicht flüchtige Öl die Zus. $C_{11}H_{24}O_2$ besitzt und ein Diacetylderivat der Formel $C_{11}H_{22}O_2.(CH_3.CO)_2$ bildet, muß es als Dimethyldihydroxynonan aufgefaßt werden. Das flüchtige Öl wird bei Behandlung seiner Lsg. in wasserhaltigem Ä. mit Natrium nicht reduziert und durch Phenylhydrazin oder Hydroxylamin nicht angegriffen. Es kann demnach kein Ketonalkohol der obigen Formel sein. Die Folgerung, daß es ein *Tetramethyldihydroxyheptamethylen* ist, wird durch seine Ähnlichkeit mit dem von KIPPING und PERKIN (**91**. I. 655. 821) dargestellten Dimethyldihydroxyheptamethylen unterstützt. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 312—13. 23/12. 92.) BODLÄNDER.

L. Balbiano, *Platinverbindungen des Pyrazols* (vgl. **91**. II. 531). Das 1-Phenylpyrazol und 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazol geben bei der Erwärmung mit einer Lsg. von Na-Chloroplatinat Platopyrazolverbb. vom Typus $(Pz)_2PtCl_4$, worin Pz einen Pyrazolrest bedeutet. Die Pyrazole dagegen, die Imidwasserstoff enthalten, geben unter denselben Bedingungen Platopyrazolverbb. vom Typus $(Pz)_2PtCl_4$. Die ersten nennt Vf. *Dichloroplato-*, die zweiten *Tetrachloroplatopyrazolverbindungen.* Die Tetraverb. bildet sich auch beim Sieden einer wss. Lsg. von Pyrazolchloroplatinat. Diese, den Chloroplatinaten der Pyridinbasen eigentümliche Rk. machte es notwendig, auch das Verhalten des Pyridins mit Na-Chloroplatinat und das des Pyridinchloroplatinats bei mäßigem Erwärmen zu untersuchen.

Tetrachloroplatopyrazolverbindungen. Tetrachloroplatopyrazol, $(C_3H_3N_2H)_2PtCl_4$. Man erhält diese Verb. durch Kochen einer Lsg. von 0,407 g Pyrazol in 30 ccm W., dem man eine wss. Lsg. von Na-Chloroplatinat zugesetzt hat, die 1,68 g des krystallisierten Salzes in 20 ccm W. enthält. Die Zers. erfolgt fast quantitativ nach der Gleichung:

$$2C_3H_3N_2H + Na_2PtCl_6.6H_2O = 2NaCl + 6H_2O + (C_3H_3N_2H)_2PtCl_4.$$

Die Verb. ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das bei 230—240° eine tiefe Zers. erfährt. Die Verb. kann also nicht 2HCl abgeben, um eine Dichlorplatopyrazolverb. zu erzeugen. Dasselbe Tetrachloroplatopyrazol entsteht auch, wenn man die wss. Lsg. von Pyrazolchloroplatinat kurze Zeit im Sieden erhält. Die Rk. erfolgt rascher als bei dem Pyridinchloroplatinat. In derselben Weise wie oben, d. h. durch die Umsetzung beim Sieden mit einer wss. Lsg. von Na-Chloroplatinat kann man auch erhalten: *Tetrachloroplato 3-* oder *5-methylpyrazol*, $[C_3H_2(CH_3)N_2H]_2PtCl_4$, und *Tetrachloroplato-3-5-dimethylpyrazol*, $[C_3H(CH_3)_2N_2H]_2PtCl_4$.

Die Pyridinverbindung von Anderson. Dieselbe läßt sich auf nassem Wege durch Erhitzen einer wss. Pyridinlsg. mit Na-Chloroplatinat darstellen:

$$2C_5H_5N + Na_2PtCl_6 = 2NaCl + (C_5H_5N)_2PtCl_4$$

auf trocknem Wege durch Erhitzen von Pyridinchloroplatinat bis auf 180—190°:

$$[C_5H_5NHCl)_2PtCl_4 = 2HCl + (C_5H_5N)_2PtCl_4.$$

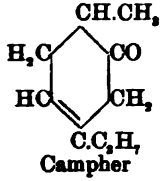
Zum Teil wird das Chloroplatinat dabei vollständig bis zu metallischem Platin zers., das man indes durch Behandlung mit Königswasser aus dem Reaktionsprodukt herauslösen kann.

Schwefelwasserstoff stellt aus der ANDERSON'schen Verb. das Pyridin u. aus dem Dichloroplato-1-phenylpyrazol das Phenylpyrazol wieder her. Königswasser ist auf die Platopyridinverb. ohne Einw., die Dichloroplatopyrazolverb. wird vollständig zers. Dichloroplato-1-phenylpyrazol verwandelt sich durch Königswasser zuletzt in ein *Dichloroplato-1-phenyltetrachloropyrazol*, $(C_9H_3N_2Cl_4)_2PtCl_2$, das mit geringen Mengen der Trichlorverb., $(C_9H_4N_2Cl_3)PtCl_2$, verunreinigt ist. Tetrachloroplatomethylpyrazol giebt mit Königswasser *Tetrachloroplatochloromethylpyrazol*, $(C_4H_2N_2Cl)_2PtCl_4$, und Tetrachloroplato-3-5-dimethylpyrazol giebt *Tetrachloroplato-3-5-tetrachlorodimethylpyrazol*, $(C_5H_4Cl_4N_2)_2PtCl_4$. (RAL. [5.] **1**. II. 366—76. [4/12.* 92.].) SACHSSE.

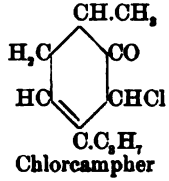
O. Severini, *Einwirkung der Halogene auf 1-Phenylpyrazol.* Durch Einw. von Chlor auf die in W. suspendierte Verb. erhält man die bei 74,5—75,5° schm. Verb. $C_9H_7ClN_2$. Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man einen Chlorstrom auf Phenylpyrazol einwirken läfst, das in kalihaltigem W. suspendiert ist. Durch Einw. von Brom erhält man je nach den Mengenverhältnissen der reagierenden Körper ein mono-, di- oder trisubstituiertes Produkt. Die Dibromverb., $C_9H_6Br_2N_2$, schm. bei 83,5—84°. Freies Jod ist auf Phenylpyrazol ohne Einw. Läfst man aber auf Phenylpyrazol in alkal. Fl. eine Lsg. von Jod in Jodkalium einwirken, so entsteht $C_9H_7JN_2$, F. 76,5°. (RAL. [5.] **1**. II. 391—94. [4/12.* 92.].) SACHSSE.

P. Cazeneuve, *Propylamidophenol.* Vf. hat die Unters. dieser aus dem Campher dargestellten Verb. (**93**. I. 22) fortgesetzt. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid darauf erhält man die in farblosen Prismen krystallisierende *Monoacetylverbindung* $C_9H_{10}N(C_2H_3O)O.C_2H_3O$. Dieselbe ist in allen Säuren unl., l. sich aber in Alkalien und färbt sich in alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid grün. F. 95—96°. Kocht man Propylamidophenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so erhält man selbst ohne Zusatz von Na-Acetat die *Triacetylverbindung*, $C_9H_{10}.N(C_2H_3O)_2O.C_2H_3O$, in weifsen feinen Nädelchen, die bei 138—139° schm. und zwischen 200—250° mit leichter Zers. destillieren. Vf. hat früher angenommen, dafs das Propylamidophenol die Amidogruppe und die Phenolgruppe in m-Stellung enthalte, gegenwärtig nimmt er dagegen o-Stellung an. Das Propylamidophenol ist in alkal. Lsg. ein energischer photographischer Entwickler. Nun hat LUMIÈRE die Thatsache bewiesen, dafs das Entwicklungsvermögen für das latente Bild in der Photographie sich findet: 1. bei aromatischen Körpern, die mindestens zwei Phenolhydroxyle oder ein NH_2 und ein OH besitzen; 2. dafs es notwendig ist, dafs diese beiden Gruppen sich in o- oder p-Stellung befinden. Die m-Stellung giebt nur indifferente Körper. Diese Stellung scheint dem Vf. für sein Propylamidophenol unwahrscheinlich, dagegen die o-Stellung mit allen Thatsachen im Einklang stehend.

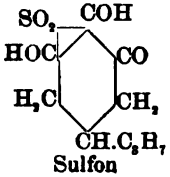
Neuere Unterss. haben dem Vf. gezeigt, dafs die Muttersubstanz des Amidophenols ein Nitrophenol und nicht, wie früher angenommen, ein Nitroketon ist. Von dem Campher ausgehend, läfst sich der Übergang bis zum Propylamidophenol durch folgende Schemata erläutern:



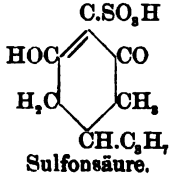
Campher



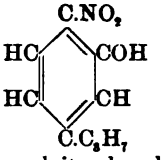
Chlorcampher

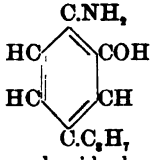


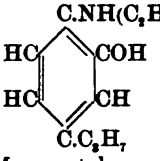
Sulfon

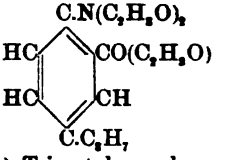


Sulfonsäure.


Propylnitrophenol


Propylamidophenol


Monoacetylpropylamidophenol


Triacetylpropylamidophenol.

(Cr. **115**. 1312—15. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

C. Hartmann und **L. Gattermann**, *Über die Verseifung von Phenoläthern und Derivaten derselben, sowie von Säureäthern durch Aluminiumchlorid.* Die Bildung von freiem Phenol bei den Ketonsynthesen aus Säureäthern (Seite 89) liefs die Einw. von $AlCl_3$ auf Säureäther prüfen. Phenoläther werden leicht, z. B. nach:

$$3C_6H_5.OCH_3 + AlCl_3 = (C_6H_5O)_3Al + 3CH_3Cl$$

verseift. Die Methode ist besonders zu empfehlen, wo, wie bei Nitroäthern JH wegen der gleichzeitigen reduzierenden Wirkung ausgeschlossen ist. Nicht zugänglich scheinen der glatten Verseifung Äther, die, wie das Eugenol, ungesättigte Seitenketten enthalten. Hier entstehen harzige Produkte. (B. **25**. 3531—34. 12/12. [1/12.] 92.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Richard Meyer und **Erich Saul**, *Zur Kenntnis der Fluoresceïngruppe.* (Forts. von **92**. II. 320.) Bei Reduktion von Fluoran mit Natronkalk u. Zinkstaub entsteht *Diphenylenphenylmethan*, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.C_6H_5$. Hiernach gehören die Fluoresceïnkörper zur Triphenylmethangruppe. Destilliert man nur mit Zinkstaub, so entstehen zwei bei 135—137° u. 150—152° schm. Körper u. noch ein dritter. Alle bedürfen weiterer Untersuchung. (B. **25**. 3586—90. 9/1. [10/12. 92.] Braunschweig. Lab. f. anal. und techn. Chemie.) WAGNER.

F. Stockhausen und **L. Gattermann**, *Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Ketone.* Auch aus den Chloriden ungesättigter aromatischer Säuren lassen sich Ketone mittels $AlCl_3$ darstellen. Zimmtsäurechlorid bildet mit Phenetol und Anisol die Ketone $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$, F. 74—75°, bezw. $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.O.CH_3$, Nadeln, F. 106—107°, denen die Dibromide und Oxime $C_{17}H_{16}O_2Br_2$, F. 150°; $C_{17}H_{17}O_2N$, Blättchen aus A., F. 107—108°, $C_{16}H_{14}O_2Br_2$, Nadeln aus verd. A., F. 158—159°, $C_{16}H_{15}O_2N$, Blättchen aus A., F. 122—123°, entsprechen. Die Oxime zeigen allerdings ein ungewöhnliches Verhalten, sie liefern mit HCl im Rohr kein Hydroxylamin, sind in Alkali unl. u. geben mit Acetanhydrid keine Acetate. Dafs wie beim Acetomesitylen, BECKMANN'sche Umlagerung eingetreten, also z. B. Cinnamyl-p-phenetidin, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$, entsteht, ist ausgeschlossen, da dies vom Oxim verschieden ist. Vielleicht erfolgt Umlagerung nach:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CHN.OH\\ \quad CH.C.C_6H_4.O.C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5.CH.O.N\\ \quad CH_2.C.C_6H_4.O.C_2H_5.\end{matrix}$$

Mit α-Naphtoläthyläther bildet Zimmtsäurechlorid das Keton $C_{21}H_{18}O_2$, Nadeln aus A., F. 85—86°. Weiter wurden dargestellt: *Phenylpropiolsäurechlorid*, $C_6H_5.C:C.COCl$, fl., K_{25-30}. 130—133°; *Phenylpropiolsäureamid*, C_9H_7ON, Nadeln aus W., F. 99—100°; *Phenylpropiolsäureanilid*, $C_{15}H_{11}ON$, Nadeln aus A., F. 125—126° und das Keton $C_6H_5.C:C.CO.C_6H_4.O.CH_3$, Nadeln aus A., F. 100°, sowie dessen Dibromid, $C_{16}H_{12}Br_2O_2$, F. 138—140°. (B. **25**. 3535—38. 12/12. [1/12.*] 92. Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Giustiniani, *Verbindungen der Äpfelsäure u. Fumarsäure mit aromatischen Aminen.* Vf. hat vor einiger Zeit (**92**. I. 435) durch Einw. von Wärme auf die

sauren Malate des Methyl- und Benzylamins u. a. ein *Benzylfumarimid* und zwei isomere *Benzylmalimide* dargestellt. Die Beschreibung dieser Verbb. soll nunmehr vervollständigt und die Unters. zugleich auf andere aromatische Amine ausgedehnt werden. Bezüglich des Benzylfumarimids können wir auf das frühere Referat verweisen und bemerken nur noch, daſs Vf. seiner gegenwärtigen Mitteilung eine ausführliche Beschreibung der krystallographischen Eigenschaften dieser Substanz beigegeben hat, die derselbe den Beobachtungen BARTALINI's verdankt. Auch über die beiden Benzylmalimide hat BARTALINI eingehende Beobachtungen in Bezug auf Krystallform angestellt, wonach das α-Benzylmalimid monoklin und das β-Benzylmalimid rhombisch krystallisiert. Beide Benzylmalimide sind linksdrehend, das Drehungsvermögen schwankt mit der Konzentration u. ist bei der β-Verb. ungefähr doppelt so stark wie bei der α-Verb.

α-Verb.		β-Verb.	
Konzentr. Prozente.	$[\alpha]_D$.	Konzentr. Prozente.	$[\alpha]_D$.
2,280	—24,32	2,2550	—48,15
0,224	—21,42	0,2260	—43,02

Wie oben erwähnt, hat Vf. auch Malate von anderen organischen Basen der Einw. von Wärme in derselben Weise unterworfen, wie das Benzylaminmalat. Hierzu gehört erstlich das saure Anilinmalat, das unter Abspaltung von W. das schon von ARPPE beschriebene Malanil liefert u. das Malat des p-Toluidins, welches in p-Tolylmalimid und Tolylmalamid übergeht.

Das *p-Tolylmalimid* bildet kleine bei 184° schm. Krystalle, in k. W. wl., in h. W. ll. Bei Behandlung mit 30%iger Kali- oder Natronlsg. l. sich die Verb. ohne Färbung auch in der Kälte und geht in *p-Tolylmalaminsäure* über, die bei 174° mit leichter Zers. schm. Das *p-Tolylmalamid* bildet feine weiſse Nadeln, die bei 195° schm. Bei stärkerem Erhitzen (über 200°) des p-Toluidinmalats entsteht das *p-Tolylfumarimid*, das leicht Brom addiert und dadurch die Verb. $C_{18}H_{18}N_2O_2Br_2$ liefert. Das *o-Tolylmalamid* krystallisiert aus wss. Lsg. mit $^1/_2$ Mol. H_2O, aus A. wasserfrei, F. 179°. Das *o-Tolylfumaramid* läſst sich nicht krystallinisch erhalten, bildet aber mit Brom ein krystallinisches, leicht zersetzbares Additionsprodd. (Or. **15**. 361—75. November 1892. Neapel. Pharm.-toxikolog. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

E. Schunck u. **L. Marchlewski**, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anilin.* Es soll hierbei neben einem lackartigen Körper Azobenzol entstehen (LEEDS). SCHUNCK fand, daſs Anilin grüne Blätter zuweilen braun färbt u. untersuchte deshalb mit BREBNER die Rk., wobei er feststellte, daſs *Dianilidobenzochinonanilid* entsteht. Vff. fanden, daſs auch NH_3 entsteht, u. glauben, daſs zuerst Azobenzol entsteht, das in Chinon und NH_3 verwandelt wird. Chinon bildet dann mit überschüssigem Anilin das Dianilidobenzochinonanilid und Hydrochinon, das wieder oxydiert wird. Die Rk. zwischen Anilin und H_2O_2 verläuft so aber nur in Lsgg. die schwache Säuren (Essigsäure etc.) enthalten. Bei Ggw. starker Säuren scheint Indulinbildung stattzufinden. (B. **25**. 3574—77. 9/1. [5/12.* 92.] Kersal. Manchester.) WAGNER.

Eug. Lellmann und **Nelson Mayer**, *Über einige nitro- und amidobenzylierte Basen.* Zu analogen Verss. wie S. 258 beschrieben, haben Vff. einige Basen dargestellt: *o-Dinitrodibenzyl-p-toluidin*, $C_{21}H_{19}N_3O_4$, gelbe Nadeln aus h. Eg., F. 160°, aus *o-Nitrobenzylchlorid* und p-Toluidin, *p-Dinitrodibenzyl-p-toluidin*, $C_{21}H_{19}N_3O_4$, F. 189°. Aus o-Toluidin entstehen nur monosubstituierte: *o-Nitrobenzyl-p-toluidin*, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, F. 96°; *p-Nitrobenzyl-o-toluidin*, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, hellrote Nadeln, F. 93°;

p-Nitrobenzyl-p-toluidin, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, F. 68°; *o-Dinitrodibenzyl-m-phenylendiamin*, $C_{20}H_{18}N_4O_4$, grüne Krystalle aus Bzl., F. 134°; *o-Dinitrodibenzyl-o-toluylendiamin*, $C_{21}H_{20}N_4O_4$, rote Krystalle, F. 129°; *o-Nitrobenzyl-m-amidophenol-o-nitrobenzyläther*, $C_{20}H_{17}N_3O_5$, dunkelbraune Krystalle, F. 190°, aus m-Amidophenol u. 2 Mol. o-Nitrobenzylchlorid; *o-Nitrobenzyl-o-nitrophenyläther*, $C_{13}H_{10}N_2O_5$, Nadeln aus A., F. 154°. Der Vers. die vorstehend beschriebenen Verbb. zu Azoverbb. in alkal. Lsg. zu reduzieren blieb erfolglos. In saurer Lsg. wurde *o-Dinitrodibenzylanilin* u. p-Toluidin zu Diamidoverbb. — *o-Diamidodibenzylanilin*, $C_{20}H_{21}N_3$, F. 187°, und *o-Diamidodibenzyl-p-toluidin*, $C_{21}H_{23}N_3$, Nädelchen aus h. Bzl., F. 145° — reduziert, die Red. gelingt nur schwierig und unter bestimmten Bedingungen. (B. **25**. 3581—86. 9/1. [8/12.* 92.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Die Griess-Sandmeyer'schen Reaktionen und Gattermann's Modifikation derselben.* Bei Ausführung der GRIESS-SANDMEYER'schen Rk. zum *Ersatz der Amidogruppe durch Halogene* zeigte es sich, daſs häufig weit bessere Ergebnisse erhalten werden, wenn man statt beim K., bei niedrigeren Temperaturen arbeitet. Verss., welche CONROY mit der Überführung von Anilin in Chlor- und Cyanbenzol angestellt hat, ergaben, daſs vom Chlorbenzol weit bessere Resultate gewonnen werden, wenn man die kalte Cuprochloridlsg. mit k. Diazolsg. mischt und nachträglich erwärmt. GATTERMANN's Vorschlag, die Rk. in Ggw. von fein verteiltem Kupfer anstatt von Kupferchlorür vor sich gehen zu lassen, führt nur dadurch zu einer besseren Ausbeute, daſs die Rk. dabei bei niedrigerer Temperatur verläuft als nach SANDMEYER's Vorschrift. Nicht das Kupfer als solches ist wirksam, sondern nur das in die Cuproverb. übergegangene Metall. Beim Cyanbenzol wird durch Ausführung der Operation bei niedriger Temperatur die Ausbeute nicht verbessert.

Auch in manchen anderen Fällen ist der kalte Prozeſs von Vorteil, so z. B. bei der Gewinnung groſser Mengen o-Chlortoluol, die von den Vff. schon seit langer Zeit in ähnlicher Weise ausgeführt wird, wie es von ERDMANN jüngst vorgeschlagen wurde. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 313. 23/12. 92.) BODLÄNDER.

Eug. Lellmann und **Nelson Mayer**, *Über die intramolekulare Bildung von Azogruppen.* Während bei Reduktion des o-Dinitrodibenzylamins in alkal. Lsg. die Verb. $NH<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH_2\\CH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH_2\end{matrix}>NH$ entsteht (**92**. I. 169. 628), erhält man aus o-Dinitrodibenzylanilin das *o-Azodibenzylanilin (Dibenzylanilin-o-azon)*, $C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4.N\\CH_2.C_6H_4.N\end{matrix}$, rote Nadeln aus Toluol, F. 226°. Analog entsteht *o-Azodibenzyl-p-toluidin (Dibenzyl-p-toluidin-o-azon*, $C_{21}H_{19}N_3$, rote Nadeln aus Toluol, F. 211°. Ein Nebenprod. bleibt zu untersuchen. (B. **25**. 3578—80. 9/1. [8/12.* 92.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Henry E. Armstrong und **F. S. Kipping**, *Die Produkte der Einwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure auf Campher. Dritte Notiz.* Die Vff. haben (**92**. I. 387) angegeben, daſs das beim Erhitzen von Campher mit H_2SO_4 oder mit Zinkchlorid entstehende Rohprod. neben 1 : 2 : 4-Acetyl-o-xylol ein Prod. von starkem pfefferminzartigen Geruch enthält. Es gelang weder durch fraktionierte Destillation, noch durch Krystallisation diesen Körper zu isolieren. Da aber das Rohprodukt saure Permanganatlsg. leicht entfärbt, während Campher und Acet-o-xylol dadurch nicht oxydiert werden, wurde das Öl, aus welchem das letztere Prod. möglichst entfernt worden war, mit Permanganat behandelt u. dabei *α-Methylglutarsäure* erhalten. Da diese Säure das charakteristische Oxydationsprod. des bei Destillation von Calciumcamphorat entstehenden Phorons ist, und da letzteres einen starken Pfefferminzgeruch besitzt, so ist wahrscheinlich ein Homologes dieses Phorons in dem Öl,

welches höher siedet als Camphoron, enthalten. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 313. 23/12. 92.) BODLÄNDER.

M. Rosenberg, *Über einige Derivate der bei 216° C. schmelzenden β-Naphtolcarbonsäure. β-Oxynaphtoësäureäthylester*, $C_{10}H_6(OH).COOC_2H_5$, Nädelchen aus Eg., F. 85°, K. 290—291°; *β-Oxynaphtoësäureamid*, $C_{10}H_6(OH).CO.NH_2$, F. 185°; *β-Oxynaphtoësäuremethylanilid*, $C_{10}H_6(OH)N(CH_3)C_6H_5$, F. 150°. (B. **25**. 3634—35. 9/1. [24/12.* 92.] Berlin. Technol. Institut.) WAGNER.

S. Gabriel und **Albert Neumann**, *Neue Synthese von Isochinolinderivaten.* Schon früher wurde aus o-Cyanbenzylcyanid (o-Homophtalonitril) zunächst Homophtalimid, daraus durch PCl_5 Dichlorisochinolin und durch Reduktion Chlorisochinolin und Chinolin erhalten. Diese Synthese führte auch zu 4-substituierten Monalkylisochinolinen, wenn in dem o-Cyanbenzylcyanid ein Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt wurde. Führt man statt des Alkyls Säurereste ein, so entstehen intermediäre Verbb., $C_6H_4<^{CH(CN).COR}_{CN}$, die dann in 3-Alkylisochinoline, $C_6H_4<^{CH:C.R}_{CH:N}$, übergehen. I. *o-Cyanbenzylcyanid*, liefert mit Natriumacetat und Acetanhydrid das *Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid*, $C_{12}H_{10}N_2O$, Nädelchen aus sd. A., F. 137—138°, das durch HCl nach:

$$C_6H_4<^{C(CN)(CH_3CO)_2}_{CN} + 5H_2O - 2NH_3 - CH_3.COOH - CO_2 =$$

$$C_6H_4<^{CH_2.CO.CH_3}_{COOH} = C_6H_4<^{CH:C.CH_3}_{CO.O} + H_2O$$

in ein Lakton übergeht, das als *3-Methylisocumaron*, Nädelchen, F. 73—74°, bezeichnet und durch NH_3 in *3-Methylisocarbostyril*, $C_6H_4<^{CH:C.CH_3}_{CO.NH}$, rechtwinkl. Säulen aus A., F. 211°, verwandelt wird. Alkali verwandelt das Diacetat in *3,4-Methylcyanisocarbostyril*, $C_6H_4<^{C(CN):C.CH_3}_{CO.NH}$, mkr. Nädelchen aus Eg., F. 310°, das durch JCH_3 und alkohol. KHO in *2.3-Dimethylcyanisocarbostyril*, $C_6H_4<^{C(CN):C.CH}_{CO.N.CH_3}$, Nadeln aus A., F. 182—183°, übergeht. Hieraus bildet konz. H_2SO_4 *2,3-Dimethylisocarbostyril*, $C_6H_4<^{CH.C.CH_3}_{CO.N.CH_3}$, Säulen und Täfelchen aus h. W., F. 103°. Aus dem 3-Methylcyanisocarbostyril erhält man durch H_2SO_4 das *3-Methylisocarbostyril* (s. o.). Läßt man auf dieses $POCl_3$ wirken, so entsteht *1,3-Chlormethylisochinolin*, $C_6H_4<^{CH:C.CH_3}_{CCl:N}$, F. 35—36°, K_{15}. 280—281°, und hieraus durch HJ das *3-Methylisochinolin*, $C_6H_4<^{CH:C.CH_3}_{CH:N}$, F. 68°, K_{761}. 246°; $(C_{10}H_9N)_2.H_2PtCl_6 + H_2O$, orangegelbe Nadeln aus h. W., F. 195° unter Zers. Gute Ausbeute — 50 % — an *3-Methylisochinolin* erhält man auch Destillation von 3-Methylisocarbostyril mit Zn-Staub. — II. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf o-Cyanbenzylcyanid in alkal. Lsg. erhält man *3,4-Phenylcyanisocumarin*, $C_6H_4<^{C(CN):C.C_6H_5}_{CO-O}$, citronengelbes, mikrokrystall. Pulver aus sd. Eg., F. 204—205°, aus ihm erhält man durch mit HCl gesättigter Essigsäure, *Isobenzalphtalid (3-Phenylisocumarin)*, durch NH_3 das *3,4-Phenylcyanisocarbostyril*, $C_6H_4<^{C(CN):C.C_6H_5}_{CO-NH}$, citronengelbe Nadeln. (B. **25**. 3563—73. 1/1. [24/10.* 92.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Klein, *Über das Santonin. II.* (Ar. **230**. 675—83. — C. **93**. I. 101.) ARENDT.

Physiologische Chemie.

Edmund und **Emil Tuma**, *Über den Cyanwasserstoffgehalt der Blattknospen von Prunus Padus.* Junge, etwa zolllange Blattknospen von Prunus Padus wurden im April gesammelt, frisch mit W. in einer Reibschale verrieben, sofort in eine Glasretorte gebracht und mit etwas H_2SO_4 destilliert. Das durch Filtrieren von ätherischen Ölen befreite Destillat wurde mit $AgNO_3$ gefällt. In den Blattknospen wurden 0,050% HCN ermittelt; in den zur Blütezeit gesammelten Blättern fanden Vff. nach demselben Verff. nur 0,022% HCN. Der HCN-Gehalt der Knospen ist daher doppelt so groſs, als in den vollkommen entwickelten Blättern. Vff. regen die Frage an, ob sich das Destillat der Blattknospen nicht in ähnlicher Weise verwenden lieſse, wie das Kirschlorbeerwasser. (ZÖA. **5**. 1892. 330; RPha. **3**. 94.) HEFELMANN.

Léon Lilienfeld und **Achille Monti**, *Die mikrochemische Lokalisierung des Phosphors in den Geweben.* Vff. haben ihre S. 50 beschriebene Methode zum mikrochemischen Nachweise des Phosphors noch auf viele andere tierische und pflanzliche Gewebe angewandt und beschreiben das, was sie dabei gesehen haben. (RAL. **1**. II. 354—58. [20/11.* 92.].) SACHSSE.

B. Frank, *Die Ernährung der Kiefer durch ihre Mykorhizapilze.* Vf. hat vor einigen Jahren (**88**. 1469) gezeigt, daſs durch die Vermittlung der Mykorhizapilze Bestandteile des Humus für die Ernährung der Rotbuche verwertet werden können, die sie sich allein nicht anzueignen vermag. Da Vf. nun ferner gezeigt hat, daſs nicht bloſs die Cupuliferen, sondern auch die baumartigen, Wälder bildenden Coniferen ganz konstant ihre Saugwurzeln als Mykorhizen ausbilden, so hat derselbe auch mit der gemeinen Kiefer Verss. gemacht, um die Bedeutung ihrer Wurzelpilze für das Leben der Pflanze zu prüfen. Aus diesen Verss. folgt, daſs auf einem normalen guten Kiefernboden die Kiefer nicht zur Entwicklung kommt, wenn ihre natürlichen Wurzelpilze fehlen, und dadurch die Bildung der Mykorhizen verhindert ist, während sie auf demselben Boden und unter sonst ganz gleichen Verhältnissen kräftig ernährt wird, wenn ihre Wurzeln verpilzt sind. (Bot. **10**. 577—83. 21/12. 92. Berlin. Pflanzenphysiol. Inst. der landwirtsch. Hochsch.) SACHSSE.

E. H. Hankin, *Über den Ursprung und das Vorkommen von Alexinen im Organismus.* Zu der Zeit, wo die Leukocyten aus dem Blute verschwunden sind, tritt eine beträchtliche Verminderung der bakterientötenden Eigenschaft des letzteren ein, wogegen zur Zeit der Leukocytose eine gröſsere bakterientötende Kraft des Serums vorhanden ist. Die Zunahme der letzteren ist aber durchaus nicht proportional der Zunahme der Leukocytenzahl. Man kann die bakterienvernichtende Eigenschaft des Serums nicht einfach durch einen Zerfall der Leukocyten erklären; es ist aber möglich, daſs die Zellen Alexine absondern, und zwar sind die EHRLICH'schen eosinophilen Zellen als die Quelle des bakterienzerstörenden Vermögens des Blutserums zu betrachten. (CBk. **12**. 777—83. 809—24. Dez. [Sept.] 1892. Cambridge. Pathol.-Lab.) PROSKAUER.

H. J. Hamburger, *Der Einfluſs von Säure und Alkali auf defibriniertes Blut.* Vf. hat früher (**92**. II. 536) nachgewiesen, daſs die CO_2 die Permeabilität der roten Blutkörperchen ändern kann. Nach diesen Verss. muſs man der CO_2 eine gröſsere Bedeutung für den Stoffwechsel als bisher zuerkennen. Denn, wenn dieselbe die Blutkörperchen venös macht, verändert sie deren Permeabilität, wodurch eine Auswechslung zwischen den Bestandteilen der Blutkörperchen u. des umgebenden Serums stattfindet. Auf diese Weise können Stoffe, die sich vorher in den Geweben befanden und nachher durch Zellenfunktion der Kapillargefäſswandungen, vielleicht auch teil-

weise durch rein osmotische Wirkungen in das Plasma gelangt waren, in die Blutkörperchen aufgenommen werden. Vf. hat sich nun die Frage vorgelegt, ob die genannte Wirkung der CO_2 auf einer spezifischen Eigenschaft dieses Gases beruht, oder ob die CO_2 sich verhält wie eine gewöhnliche Säure, mit anderen Worten, ob das Vermögen, die Permeabilität der roten Blutkörper zu modifizieren, auch bei anderen Säuren zu beobachten sei.

Die Unters. führte in der Hauptsache zu folgenden Schlüssen. Durch die Einw. von Säuren und Alkalien auf defibriniertes Blut findet eine Auswechslung zwischen den Bestandteilen von Blutkörperchen und Serum statt. Trotz der bedeutenden Auswechslung bleibt das wasseranziehende Vermögen des Serums und folglich auch das der Blutkörperchen unverändert, was erkennen läfst, dafs die Wirkung von Säure u. Alkali auf defibriniertes Blut auf einer Änderung in der Permeabilität der roten Blutkörperchen beruht. Die mit Säure oder Alkali behandelten Blutkörperchen folgen bezüglich des Austretens von Farbstoff durch Salzlsgg. den Gesetzen der isotonischen Koeffizienten. Die Permeabilität hat also auf diese keinen Einfluſs gehabt.

Säure und Alkali ändern die Permeabilität im entgegengesetzten Sinne. Dies geht hervor: a. aus der Vergleichung von den Konzentrationen der Salzlsgg., in welchen die unveränderten und die mit Säure oder Alkali behandelten Blutkörperchen Farbstoff abgeben; b. aus der Richtung, in welcher sich Bestandteile der Blutkörperchen zum Serum und umgekehrt bewegen. Durch die Einw. von Säure geben die Blutkörperchen dem Serum vorzüglich Eiweifsstoffe ab, doch nehmen sie Chloride u. Phosphate daraus auf. Der Einfluſs, welchen die CO_2 auf die Permeabilität der Blutkörperchen ausübt, ist nicht spezifisch für diese Säure, sondern wird auch bei Einw. anderer Säuren wiedergefunden. Der Einfluſs, welchen Alkali auf das Blut ausübt, wird vollkommen aufgehoben durch Zusatz einer äquivalenten Menge Säure und umgekehrt. Die Empfindlichkeit der Blutkörperchen für Alkali und Säure ist sehr groſs. Die Änderung der Permeabilität ist noch zu beobachten bei einer Verdünnung von 1 KOH auf 12 900 Teile Blut u. von 1 HCl auf 40 000 Teile Blut, entsprechend 0,007 75% KOH und 0,0025% HCl. Alkali schützt die Blutkörperchen gegen die Wirkung von gallensauren Salzen, von Galle und Chlorammonium, insoweit diese Stoffe das Vermögen besitzen, Farbstoff aus den Blutkörperchen austreten zu lassen.

Andere Säuren (HCl und H_2SO_4) ändern nach dem Vorstehenden die Permeabilität der Blutkörperchen im nämlichen Sinne wie die CO_2. Alkali thut das Umgekehrte. So ist es auch mit der Auswechslung zwischen den Bestandteilen von Blutkörperchen und Serum, welches die Folge der Permeabilitätsveränderung ist. Indessen sind die bei diesen Unters. ans Licht getretenen Thatsachen bisher nur beim defibrinierten Blute konstatiert; wenn man aber bedenkt, dafs bei der CO_2 die Änderung der Permeabilität für das defibrinierte und das zirkulierende Blut gilt, so ist die Vermutung berechtigt, dafs der Einfluſs der anderen Säuren und Alkalien sich auch nicht auf das defibrinierte beschränken, sondern ebenso für das zirkulierende Blut gelten wird. (DBR. 1892. 513—44. 29/12. 92. Utrecht. Physiol. Lab. d. Reichstierarzneischule.) SACHSSE.

John J. Abel u. **Archibald Muirhead**, *Über das Vorkommen der Carbaminsäure im Menschen- und Hundeharn nach reichlichem Genufs von Kalkhydrat.* Hunde, die mit knochenfreiem Fleisch gefüttert werden, geben bekanntlich einen sauren Harn. Wird den so vorbehandelten Hunden Fleisch, das man in Kalkmich vorher eingetaucht hat, gereicht, so dafs das Tier täglich ca 8—10 g $Ca(OH)_2$ erhält, so stellen sich aufser Verstopfung keinerlei Symptome von gestörter Gesundheit ein. Der hierbei gelassene Harn reagiert stark alkal. und giebt NH_3 an die Luft ab. 20 ccm eines solchen Harns gaben an verd. H_2SO_4 0,00336 g NH_3 innerhalb 5 Tagen frei-

willig ab; bei einem zweiten Vers. lieferten 40 ccm Harn bei 9-tägigem Stehen 0,0074 g NH_3. Die NH_3-Emanation kann noch länger anhalten. Dabei bildet sich in dem (mit Thymol konservierten) Harn ein Bodensatz von Tripelphosphat, welches das noch nicht an die Luft abgegebene NH_3 gebunden enthält. Die Abgabe von NH_3 findet übrigens auch aus Harn statt, sobald die denselben liefernden Hunde nur mit Fleisch gefüttert worden waren, aber nicht so reichlich, wie bei Kalkfütterung. Neben dem NH_3 konnte ein Entw. von CO_2 nachgewiesen werden. Da der Kalkharn gleich beim Austritt aus der Blase trübe ist (Tripelphosphat) und beim Kochen Calciumcarbonat abscheidet, so schlossen Vff. aus diesen Thatsachen, daſs der Harn das leicht zersetzliche carbaminsaure Calcium enthalte, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur in $CaCO_3$, NH_3 u. CO_2 zerfällt. Durch DRECHSEL's Verf. (91. II. 713) läſst sich in der That aus einem solchen Harn ein weiſses Pulver darstellen, dessen wss. Lsg. sich genau so, wie eine Lsg. solche von carbaminsaurem Kalk verhält, jedoch konnten keine befriedigenden gewichtsanalytischen Bestimmungen der in den isolierten Pulvern enthaltenen Carbaminsäure angetellt werden, hauptsächlich wegen der Ggw. einer noch unbekannten Verb., welche beim Kochen ebenfalls Kohlensäure lieferte.

Die Carbaminsäure erscheint im Hundeharn auch nach der Fütterung mit Schlächtereiabfällen, denen man viel junges Knochengewebe beigemischt hat. Beim Morgenharn nach Kalkfütterung ist die alkal. Rk. eine rein ammoniakalische; dabei enthält der Kalkharn weniger vorgebildetes NH_3, als der normale.

Der Menschenharn verhält sich nach reichlicher Kalkeinfuhr genau wie der Hundeharn. In beiden Fällen bedient sich der Organismus des ll. Kalksalzes der Carbaminsäure, um den Überschuſs an resorbiertem Kalk wieder auszuscheiden. (APth. 31. 15—29. 27/12. 92. Michigan. Pharmakol. Lab.) PROSKAUER.

Monti, *Demonstration der Reduktionserscheinungen nach dem Tode in tierischen Geweben.* Vf. benutzt hierzu Bromsilbergelatine-Trockenplatten u. Bromsilbergelatinepapier, welche vorher belichtet und alsdann durch Aufpinselung von Na_2CO_3 alkal. gemacht waren. Legt man einen Schnitt durch ein tierisches Organ auf eine derartige Platte, so bildet sich an den von dem Gewebe berührten Stellen eine Dunkelfärbung, die einen Abdruck des Organs darstellt und nach der Natur desselben in kürzerer oder längerer Zeit erscheint und eine mehr oder weniger intensive ist. Am schnellsten und kräftigsten (nach 10 Minuten) tritt eine Reduktion durch die Nebennieren ein, viel später (5 Stunden) eine solche durch die Milz und den Darm noch später durch die Nierenrinde, Thymusdrüse, Leber und den Hoden, Gehirn (10 Stunden); keine Reduktion durch Blut, Lungen, Muskeln, Fettgewebe. Nach dem Kochen verschwindet die Reduktion durch die Nebennieren nicht, wohl aber die der übrigen Organe. Auch die Farbe ist nach den Organen eine verschiedene. Die Nebennieren rufen einen schwarzen Ton hervor, ebenso Milz, Thymus und Darm, die Leber erzeugt eine rotbraune Nuance, die Nierenrinde wirkt in ähnlicher Weise. Schon früher hatte BORUTTAU auf Veranlassung von KOSSEL ähnliche Verss. ausgeführt, die ergaben, daſs dieselben Gewebsteile viel kräftiger und schneller reduzieren, wenn man Tiere verwendet, die mit Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol vergiftet sind. Hierbei ist unter geeigneten Bedingungen auch Reduktionswirkung durch Blut und Harn zu beobachten. (DBR. 1892. 547—48. 29/12. [24/6.*] 92.) SACHSSE.

N. P. Krawkow, *Der Einfluſs der Unterbindung des Gallenganges auf den Stoffwechsel im tierischen Organismus.* Die Verss. beziehen sich auf 16 Hunde im Hungerzustande. Die Tiere wurden bis zu einem konstanten Gewicht gefüttert, darauf folgten tägliche Unterss. ihres Gaswechsels, ihrer Temperatur, Gewichtsabnahme und ihres Harns. Nach der Unterbindung des Gallenganges nahmen die Hunde sehr schnell an Gewicht ab und starben nach Verlust von 35—40% ihres Ausgangsgewichtes. Beinahe ebensoviel verlieren auch die nicht gelbsüchtigen Hunde kurz vor

ihrem Tode durch Verhungern, u. somit ist zu bemerken, daſs bei den gelbsüchtigen Tieren der Verbrauch der Gewebe bedeutend beschleunigt wird. Neben der raschen Gewichtsabnahme vollzieht sich eine gesteigerte Ausscheidung des N durch den Harn, wesentlich in Form von Harnstoff u. Harnsäure, wobei die letztere schneller ausgeschieden wird, so daſs das Verhältnis des Harnstoffs zu der Harnsäure mit dem Fortschreiten der Gelbsucht fortdauernd sinkt. Dieser N-Verlust wird stets von einer Vermehrung der Schwefelsäure namentlich der präformierten begleitet. Die Quantität der Phosphate ist unbeständig, die der Chloride sinkt allmählich.

Der Gaswechsel scheint in den ersten Tagen nach der Unterbindung unverändert zu bleiben, darauf folgt Sinken der ausgeschiedenen CO_2 und des absorbierten O, wobei das Verhältnis des in Form von CO_2 ausgeatmeten O zu dem eingeatmeten immer wächst. Die Ausscheidung von Wasserdämpfen und von Harn ist bei der Gelbsucht gesteigert. Die Leber scheint als ein Organ zu dienen, das die N-haltigen Produkte der Zers. der Gewebe absorbiert und ausnutzt und somit dem raschen Verlust eines wichtigen Stoffes vorbeugt. Bei der Gelbsucht geht der hungernde Organismus durch den N-Verlust zu Grunde. Zugleich scheinen sich auch viele giftigen Substanzen und Fermente zu bilden. Die Ansammlung derselben wird zum Teil dadurch bewiesen, daſs nach der Unterbindung des Gallenganges der Harn stark diastatische Eigenschaften erhält. (Wratsch 1891. Nr. 29; Cm. 1892. 932—33. 17/12. 92.) SACHSSE.

Peter Robert Berry jun., *Zur Frage der Eisenresorption.* Mit unseren gewöhnlichen Reagenzien, Ammoniumsulfid, Kaliumrhodanid und Ferrocyankalium ist es nicht möglich, auf mikrochemischem Wege Eisen in den Darm- und Magenepithelien nachzuweisen, weder bei Tieren, welchen Eisen subkutan injiziert wurde, als in der Ausscheidung begriffenes, noch bei solchen, welchen die Eisenverbb. per os zugeführt wurden, als resorbiertes Eisen. Dieser Befund läſst zwei Deutungen zu: 1. Es ist kein oder nur eine so minimale Menge Eisen in den Epithelien enthalten, daſs unsere Reagenzien keinen mkr. nachweisbaren Nd. bewirken. — 2. Das in die Epithelien durch Resorption aufgenommene Eisen findet sich in denselben als org. Verb. vor, die wir mit den gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisen können. Die vom Vf. ausgeführten Untersuchungen haben keinen Anhaltspunkt geliefert, der eine strikte Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten gestattet. Wahrscheinlich tritt das durch die Darmepithelien ausgeschiedene Eisen erst im Lumen des Darmes in einer Bindung auf, in der es sich mit dem Kaliumferrocyanid zu Berlinerblau vereinigt. In den uns bekannten organischen Fe-Verbb., dem Hämoglobin, dem BUNGE'schen Hämatogen läſst sich das Eisen nicht mit den gewöhnlichen Reagenzien nachweisen. (Diss. Zürich 1892.) PROSKAUER.

Otto Frank, *Die Resorption der Fettsäuren der Nahrungsfette mit Umgehung des Brustganges.* v. WALTHER hat es durch frühere Beobachtungen (91. I. 189) wahrscheinlich gemacht, daſs der Ductus thoracicus nicht den einzigen Abzugsweg für die im Dünndarme resorbierten Gemische von Palmitin-, Öl- und Stearinsäure darstelle. Vf. hat diese Verss. auf Veranlassung von LUDWIG fortgesetzt. Es lieſs sich dabei auf das deutlichste zeigen, daſs auch bei Ausschaltung des Brustganges eine Resorption der Fettsäuren, und zwar in bedeutendem Maſse stattfindet, obwohl es bis jetzt nicht gelungen ist, neben dem Ductus thoracicus einen weiteren Abzugsweg für die Fettsäuren nachzuweisen. (DBR. 1892. 497—512. 29/12. 92. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

O. Liebreich, *Ist Keratin, speziell das Mark von Hystrix ein Glutinbildner?* Zur Trennung von Keratin, Glutin und Chondrin, wenn sie gleichzeitig in einer Lsg. vorhanden sind, empfiehlt Vf. folgenden Gang: Man fällt die Lsg. mit Quecksilberchlorid: der Nd. enthält Keratin, das Filtrat Glutin und Chondrin. Das Filtrat wird

mit Essigsäure versetzt: Nd. enthielt Chondrin. Das Filtrat wird in konz. Kochsalzlösung geträufelt: Nd. beweist Glutin. Nach diesem Verf. konnte Vf. nachweisen, daſs die durch Erhitzen von Hornspänen, sowie von Federmark der Gänsefedern mit W. auf 120° erhaltenen Lsg., sowie endlich die durch 30-stündiges Kochen des Markes der Stacheln von Hystrix mit W. erhaltene gelatinierende Lsg., — letztere entgegen den Angaben von NATHUSIUS und STOHMANN — kein Glutin enthält, sondern einen aus dem Keratin entstandenen schwefelfreien Körper, den Vf. vorläufig Keratosolvin nennt. Danach gehört das Mark nicht dem Bindegewebe, sondern der Hornsubstanz an. Bezüglich der Rkk. der genannten Körper vergl. das Original. (Arch. f. mikr. Anat. **40**. 320; Cm. **31**. 13. Ref. SALKOWSKI.) ARENDT.

W. Gibbs und **E. T. Reichert**, *Systematische Untersuchung der Wirkung konstitutionell verwandter chemischer Verbindungen auf den tierischen Organismus.* (DBR. 1892. Supplementband 259—77. — C. **91**. II. 126.) ARENDT.

Erich Harnack, *Die Giftfestigkeit des Igels gegen Cyankalium.* Unter allen Warmblütern, welche bisher zu toxikologischen Verss. benutzt worden sind, zeichnet sich der gemeine Igel (Erinaceus europaeus) durch eine ganz erstaunliche Giftfestigkeit aus; selbst das Gift der Kreuzotter schadet ihm nicht. Der Igel ist aber auch immun gegen Blausäure. Eine subkutane Injektion von 0,01 g Cyankalium, welche eine Katze in 4 Minuten tötet, bringt beim Igel keinerlei Symptome hervor, und erst die fünffache Dosis vermag bei ihm einen zwar schweren, aber nicht tödlichen Krankheitszustand hervorzubringen. Vf. führt diese Immunität des Igels gegen Cyankalium darauf zurück, daſs in den Leibern der von ihm verzehrten Kerbtiere oder Reptilien auch giftige Cyanverbb. vorkommen können, u. daſs daher die Widerstandsfähigkeit des Tieres gegen Cyanwirkungen durch Anpassung erlangt ist. Die Bildung giftiger Cyanverbb. in Tieren ist bereits mehrfach nachgewiesen worden, z. B. im Leibe von Myriapoden, wahrscheinlich infolge fermentativer Wirkung aus einem amygdalinähnlichen Stoffe. Die allergiftigsten Cyanverbb., die Carbylamine, fand man im Hauptgifte der Batrarchier (Kröte, Triton, Salamander) u. wahrscheinlich auch im Skorpione. Bei der nahen Verwandtschaft des in den Eiweiſskörpern enthaltenen N mit den Cyanverbb. (PFLÜGER u. A.) erscheinen diese Thatsachen dem Vf. als durchaus wohl erklärlich. (PZtg. **37**. 788—89. 31/12. [Dez.] 92. Halle.) PROSKAUER.

E. Baumann, *Physiologisches Verhalten des Sulfonals.* BAUMANN macht in dem Artikel einige Bemerkungen über ein Referat, das SALKOWSKI in dem Cm. Nr. 44. 1892 von der auch in diesem Blatte mitgeteilten Arbeit von SMITH (**92**. II. 490) gegeben hat. Darauf antwortet **E. Salkowski**. Da sich die beiderseitigen Bemerkungen nur auf das Referat im Cm. u. nicht auf die Originalarbeit von SMITH beziehen, so sind sie für uns gegenstandslos. (Cm. 1892. 898. 10/12. 92.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

W. Weintraud, *Untersuchungen über den Stickstoffumsatz bei Lebercirrhose.* Die Leber ist nach den Unterss. SCHROEDER's u. MINKOWSKI's die Hauptbildungsstätte des Harnstoffs bei Säugetieren und der Harnsäure bei Vögeln. Daher lag es nahe, den N-Stoffwechsel bei Lebererkrankungen zu studieren. Man hatte bereits eine verminderte Harnstoffausscheidung und das Auftreten von Harnstoffvorstufen, von weniger oxydierten Zerfallsprodukten der Eiweiſskörper bei der akuten gelben Leberatrophie und der Phosphorvergiftung beobachtet. Verfasser wollte feststellen, ob bei interstitieller Hepatitis eine plötzliche Vermehrung der N-Einfuhr sich, wie bei Gesunden, lediglich in einer vermehrten Harnstoffausscheidung geltend mache. Bei Lebercirrhose fand Vf. das Verhältnis von NH_3-Stickstoff zum Gesamtstickstoff innerhalb normaler Grenzen. Das verabreichte citronensaure Ammoniak wurde völlig

in Harnstoff umgewandelt und als solcher ausgeschieden. Das Plus an letzterem, welches während der NH_3-Verabreichung abgegeben wurde, entsprach fast genau dem im verabreichten NH_3 enthaltenen Stickstoff oder übertraf die Menge desselben sogar, was wohl auf die Steigerung der Diurese, welche das citronensaure Ammon bewirkte, zurückzuführen ist.

Zwei andere Fälle weit vorgeschrittener Lebererkrankung, die mit Cholaemie endeten, lieferten eine höhere Prozentzahl an Ammoniak-N im Verhältnis zum Gesamt-N, als in normalen Verhältnissen. Bei Verabreichung von citronensaurem NH_3 ging die Umwandlung desselben in Harnstoff zwar ziemlich ausreichend von statten, die harnstoffbildende Funktion der Leber wird aber doch bei ihrer schweren Erkrankung gestört. In einem Falle von Lebercirrhose fand Vf. reichliche Mengen von Fleischmilchsäure in dem unmittelbar vor dem Tode entleerten Urin; nach DRECHSEL's Verf. (**91**. II. 713) gelang es weder im Urin, noch in den Transsudaten der Lebercirrhotiker Carbaminsäure nachzuweisen. (APth. **31**. 31—39. 27/12. 92. Med. Klin. Straſsburg.) PROSKAUER.

Rudolf Cohn, *Über die Giftwirkungen des Furfurols.* Nach JAFFE und dem Vf. (**89**. I. 225) entfaltet das Furfurol intensive Giftwirkungen auf den Organismus, welche Vf. näher untersucht hat. Das Furfurol erzeugt bei Fröschen in Dosen von 0,1—0,2 g eine totale Lähmung der gesamten quergestreiften Körpermuskulatur; 0,05 g subkutan injiziert wirkt entweder gar nicht oder nur sehr vorübergehend und schwach. Der Urin des Frosches enthält nach Furfurolinjektionen Zucker. — Dosen von 0,5 g subkutan beigebracht töten Kaninchen in ganz kurzer Zeit; bei 0,1 g bleiben alle Vergiftungserscheinungen aus, Dosen zwischen 0,15—0,2 g bewirken sehr charakteristische Vergiftungssymptome (Dyspnoe, mäſsige Cyanose der Schleimhäute und Lähmungen). Fleischfresser verhalten sich dem Furfurol gegenüber wie Pflanzenfresser. Vom Magen aus ist das Furfurol ungiftig, nur darf man dasselbe nicht in den leeren Magen bringen. Neben den Allgemeinerscheinungen tritt auch Lokalwirkung auf. (APth. **31**. 40—48. 27/12. 92. Königsberg. Univ.-Lab. f. Pharmakol. u. Chem.) PROSKAUER.

A. Kast, *Zur Kenntnis der Sulfonalwirkung.* Vf. teilt einige Fälle mit, aus denen die schädliche Wirkung des Sulfonals hervorgeht; durch Tierversuche verfolgte er die Frage dieser Wirkung nach zwei Richtungen hin: 1. Die Wirkung längere Zeit fortgesetzter gröſserer Sulfonaldosen auf die Nieren und die Untersuchung der letzteren. — 2. Der Einfluſs von an mehreren Tagen hintereinander gereichten gröſseren Mengen des hauptsächlichen Umsetzungsproduktes des Sulfonals. Was besonders das letztere anbetrifft, so hat Vf. früher bereits darauf hingewiesen, daſs das dem Organismus einverleibte Sulfonal zum gröſsten Teil durch denselben verändert und in Form einer leicht lösl. organischen Schwefelverb. ausgeschieden wird. Nach den Unterss. von SMITH ist letztere die *Äthylsulfosäure*, welche auf den Tierorganismus nach des Vfs. Unterss., in Übereinstimmung mit denjenigen von SALKOWSKI, keine giftigen Wirkungen ausübt.

Da das ganze Bild der schweren Vergiftungserscheinungen, wie sie bei unausgesetztem Sulfonalgebrauch beim Menschen hier und da auftreten, sich weder durch die anatomischen Nierenbefunde, noch durch eine Säurewirkung erklären läſst, so bleibt nur die Annahme übrig, daſs eine akkumulierte Wirkung des Sulfonals zu stande komme, unter deren Einfluſs statt der beabsichtigten vorübergehenden Erregbarkeitsverminderung eine völlige Depression des Zentralnervensystems hervorgerufen wird. Es handelt sich also auch hier in letzter Linie um nichts anderes, als um die Wirkung übermäſsiger Dosen des Sulfonals.

Die zur Erreichung einer schlafmachenden Wirkung geeignete gröſste Dosis des Sulfonals ist auf durchschnittlich 2 g für Männer, 1 g für Frauen zu bemessen. Die-

selbe muſs in Anschauung der langsamen Ausscheidung des Sulfonals bei den meisten Individuen auch als maximale Tagesgabe angesehen werden. Bei längerem Sulfonalgebrauch muſs man von Zeit zu Zeit Pausen von ein bis mehreren Tagen eintreten lassen. Störungen des Appetits, Übelkeit, vor allem aber Erbrechen nach Sulfonalgebrauch, sowie Magenschmerzen etc. oder gar die Ausscheidung eines hämatoporphyrinhaltigen Harns sind Zeichen einer zeitweiligen oder dauernden Intolerans des Organismus gegenüber dem Sulfonal und indizieren die Aussetzung des Mittels. Bei dieser Art der Darreichung hält Vf. das Sulfonal für ein ungefährliches Mittel. (APth. **31**. 69—84. 27/12. 92. Breslau.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kämmerer, *Fälschungen in Deutschland. Amerikanisches Schweinefett* war mit Baumwolsamenöl verfälscht. Als zulässige höchste Jodzahl für reines Schmalz erachtet Vf. die Zahl 60. — *Fruchtessenzen* u. *Limonaden* wiesen unschädliche Teerfarbstoffe, zumeist Ponceau, auf, die nicht als Verfälschungsmittel angesehen wurden, weil der reine Himbeersirup in diesem Falle ungeeignet zur Färbung ist und zumal durch die Einw. der CO_2 entfärbt wird. (RFa. **6**. 39. Nürnberg. Städt. Unters.-Amt.) HEFELM.

Bernhard Fischer, A. Sartori, G. Runschke und **F. Butter**, *Fälschungen in Deutschland.* (Jahresber. d. städt. Unters.-Amts Breslau vom 1. April 1891 bis 31. März 1892.) *Brot.* Einige Proben hatten dumpfigen Geruch oder waren schlecht gebacken. Der Wassergehalt variierte von 26,7—45,1%, der Aschegehalt von 0,46 bis 1,66%. Im allgemeinen soll der Wassergehalt 40% nicht übersteigen, indes ist auch Brot mit etwas mehr W. bei sonst normaler Beschaffenheit nicht zu beanstanden, da der Wassergehalt ebenso vom Alter des Brotes, wie auch von der verwendeten Mehlsorte abhängt. — *Butter.* 29% der untersuchten Proben wurden beanstandet, und zwar wegen zu hohen Gehaltes an W., NaCl, wegen Verdorbenseins, wegen Fälschung durch Margarine u. Stärke. Nach einer Polizeiverordnung vom 19/7. 1872 soll Butter höchstens 3% NaCl enthalten. Vff. teilen einen Fall mit, bei dem eine verdorbene Butter äuſserlich mit einer Schicht frischer Butter überzogen worden war, um den Käufer zu täuschen. „Gekochte Butter" erwies sich als der Rückstand von geschm. Butter und enthielt nur wenig Butterfett. „Hummerbutter" ergab sich als gewöhnliche Schmalzbutter. Kokosbutter aus Mannheim war von guter Beschaffenheit. Fälschung durch Margarine wurde nur einmal beobachtet. (Forts. folgt.) (RFa. **6**. 57—59. Breslau.) HEFELMANN.

Fälschungen *in England. Butterfälschung.* Butter, welche nach der Analyse von HARRINGTON 24,4% W. enthielt, war wegen zu hohen Wassergehaltes beanstandet worden, da gute Butter nicht über 15% W. enthalten soll. Ein anderer Chemiker fand 20,9%. Der Händler wurde gerichtlich bestraft und die Butter beschlagnahmt. (RFa. **6**. 39.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Fälschungen in Österreich-Ungarn.* Hefetrübes *Bier* erwies sich als gesundheitsschädlich, da es Erbrechen und Diarrhöe verursacht hatte. *Malzextraktgesundheitsbier* enthielt im Liter 85 mg SO_2 u. wurde deshalb als ungenieſsbar erklärt. — *Likör* war mit giftigem Safransurrogat gefärbt. — Eine Probe *Kognak* ergab sich als Artefakt. — *Rum* war mit Teerfarbstoffen gefärbt und anderweit verfälscht. — *Mehle* zeigten Zusätze von fremden Mehlen, Unkrautsamen, Holz; *Brot* enthielt über 40% W. — *Butter* hatte Zusätze von 15—95% Margarine erfahren, *Schmelzbutter* solche von 14—93% Margarine und auſserdem von W. Butter wurde auch wegen zu hohen Säuregehaltes beanstandet. — *Schweineschmalz.* Eine Probe war mit gekochten Kartoffeln und Ätznatron verfälscht. — *Kokosbutter* ergab normale

Zahlen. — *Kakao* lieferte 6,6—7,8% Asche infolge zu starker Verwendung von Alkalien beim Aufschliefsen des Kakaos nach holländischer Methode. — *Englisches Tafelsalz*, das zu hohem Preise verkauft wurde, war lediglich ein Gemisch von gewöhnlichem Seesalz mit 12% Getreidestärke. *Konservesalz* bestand aus 3 Teilen NaCl, 4 Teilen $Na_2B_4O_7$ u. 4 Tln. $NaNO_3$ u. war infolge des $NaNO_3$-Gehaltes hygroskopisch. — *Essig* enthielt unter 4% Essigsäure, in anderen Fällen war Zn u. viel Tannin nachzuweisen. — *Würste* waren verdorben oder mit 20% Mehl verfälscht. In *Kalbfleisch* fand Vf. den Bacillus der blauen Milch. — *Paprika* war mit 2,3—6,4% $BaSO_4$ und Maismehl gefälscht, auch künstlich gefärbt. *Pfeffer* enthielt fremde Stärke, Palmkernmehl, Mandelschalen, Sand etc. — *Zimmt* war mit Maismehl, Eisenocker, Holz, Palmkernmehl u. dergl. verfälscht. — Als „*Gewürzpulver*" wurden Gemische aus verschiedenen Gewürzen mit Cerealienstärke u. Brot bezeichnet. — *Preßhefe* mit nur 35,7% Triebkraft wies Zusätze von Mais- und anderer Cerealienstärke auf. — *Honig* war mit 45% Rohrzuckersirup gefälscht; türkischer Honig enthielt 4% Thon. — *Kaffee.* Kaffeebohnen waren gefärbt, in einem Falle mit Graphit und Eisensalz, im anderen Falle war die geölte Probe mit Kasseler Braun gefärbt worden. Kaffeeaufguſs enthielt Spuren von Sn. Ein *Malzkaffee* ergab nur 43% l. Bestandteile, ein anderer enthielt 0,04% Pb. Gerösteter *Feigenkaffee* war zu stark geröstet und von Milben durchsetzt. Ein *Kaffeesurrogat* bestand aus viel Maismehl und wenig Kaffee. — *Milch* zeigte die bekannten Verfälschungen. — *Öle.* Als feinstes Speiseöl war Sesamöl verkauft worden, als Olivenöl denaturiertes Olivenöl. Leinöl enthielt 50%, Fischöl 78% Mineralöl. — *Wachs* enthielt Zusätze von Stearinsäure und Paraffin. — *Wein.* Beanstandet wurden mit W. gestreckte, mit Obstwein versetzte Weine, sowie eigentliche Kunstweine. Wermutwein hatte Zuckerzusatz erfahren. Ein Wein war saccharinhaltig. Neuerdings bereitet man durch Vergärung von Honig oder Bier mit Weinfermenten weinähnliche Getränke, welche im allgemeinen Weincharakter zeigen. Vf. führt Analysen von derartig bereiteten Malz- und Honigweinen an. — *Siphonköpfe* enthielten 10,73—19,19% Pb. — *Weine* enthielten in einzelnen Fällen über 80 mg SO_2 (bis 341 mg) im Liter, ein Rotwein zeigte gel. Zn, ein Weiſswein 12% freie H_2SO_4. — *Macaroni* von schlechtem Geschmack enthielten ranziges Mehl. (RFa. 6. 39—43. Wien. Lab. des Ap.-Vereins.) HEFELMANN.

J. **Wauters**, *Fälschungen in Belgien. Butter* bestand teils lediglich aus Margarine, teils enthielt sie beträchtliche Mengen davon. — *Biere* waren vielfach mit Saccharin, eine Probe mit 0,005% Salicylsäure versetzt. Saccharinzusatz unterliegt in Belgien der Deklarationspflicht. — *Schokolade* war mit 10% Mehl versetzt. — *Olivenöl:* mit Baumwollsamenöl gefälscht, *Pfeffer:* mit Olivenkernmehl u. Getreidemehl. — Kleingekörnter *Zucker* enthielt 15% einer durchsichtigen, gekörnten, stärkeartigen Masse (Tapioka?), welche äuſserlich durch den Konsumenten nicht zu erkennen war. — Ein gegipster *Wein* ergab 5 cg Salicylsäure im Liter. — *Pferdefutter* zeigte 40% Gipsgehalt. — *Milch* wurde wegen Wässerung und Abrahmung beanstandet. — *Trinkwasser* erfüllte häufig die hygienischen Anforderungen nicht. (RFa. 6. 43—46. Brüssel. Städt. Labor.) HEFELMANN.

de **Molinari**, *Fälschungen in Belgien.* Die chemische und mikr. Prüfung der Futtermittel möchte Vf. in Vergiftungsfällen auch durch die bakteriologische Unters. ergänzt wissen, da es vorkommen soll, daſs *Leinmehl*, das in Hospitälern verbraucht wurde, hinterher wieder als Viehfutter in den Handel gelangt. — *Pfeffer* enthielt 35—40% Mehl; *Butter* war vielfach mit Margarine gefälscht; *Milch* zeigte die üblichen Verfälschungen; *Branntwein* erwies sich als Artefakt aus A. und künstlichen Estern; *Bier* enthielt Saccharin; in *Mehl* fanden sich 2% Samen von Lychnis Githago. Zum Nachweise des Saccharins bedient sich Vf. des Verf. von BRUYLANTS, falls nicht zugleich Salicylsäure zugegen ist. Bei einer notorisch reinen Butter erhielt Vf. die

Reichert-Meissl'sche Zahl 21,6 und die Hehner'sche Zahl 88,86. — *Zuckerrüben* erwiesen sich im Mittel um 1,27% zuckerreicher als im Jahre 1890. (RFa. **6**. 59 bis 60. Liege. Staatslabor.) Hefelmann.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Verfälscht wurden befunden: *Milch, Olivenöl, Essig, Gewürze, Melasse, Thee, Kaffee, Drogen.* (RFa. **6**. 46. Boston.) Hefelmann.

Fälschungen *in Frankreich. Butterfälschung.* Angesichts des Umfanges, den die Butterfälschung in Frankreich erreicht hat, wird ein wirksames Kunstbuttergesetz angestrebt. Der Deputierte de Villebois-Mareuil schlägt vor, dafs Mischungen von Milch, Rahm oder Butter irgendwelchen Ursprungs nur in Fabriken, die unter Staatsaufsicht stehen, hergestellt werden sollen, und dafs die Fabrikanten pro 100 kg zur Deckung der Aufsichtskosten 2 fr. zahlen sollen. Kunstbutter soll ferner höchstens 10% Fett aus Milch oder Rahm enthalten dürfen. (RFa. **6**. 47—48.) Hefelmann.

Fälschungen *in Frankreich. Milchfälschung.* Es wird Klage geführt über die grofse Verfälschung der Kindermilch und Marktmilch in Troyes, sowie über die Lässigkeit der amtlichen Organe in der Überwachung des Milchmarktes. (RFa. **6**. 61.) Hefelmann.

Fälschung *der Milch auf Guadeloupe.* Auf Guadeloupe herrscht der Aberglaube, dafs die Milch der Kühe versiege, wenn man nicht täglich zu dem Gemelk W. hinzufüge. Infolgedessen wird alle Marktmilch gewässert, und zwar mit W., das oft zahlreiche Krankheitskeime auf die Konsumenten überträgt. (RFa. **6**. 61—62.) Hefelmann.

Van Hamel Roos, *Fälschungen in Spanien. Fabriken künstlicher Kaffeebohnen.* Nach Mitteilung Murga's in Sevilla befassen sich in Spanien derzeit 3 Fabriken mit der Darst. künstlicher Kaffeebohnen. (RFa. **6**. 60—62.) Hefelmann.

Künstliche Färbung *der Liköre.* Während die künstliche Färbung der Weine unbedingt verboten ist, läfst man dieselbe bei den Likören zu. Bei letzteren werden nachstehende Farben angewendet. 1. *Rote Farben:* Kochenille mit Alaun u. Weinstein; Orseillepulver, Orseillepaste, rotes Santelholz, Fernambukholz, Lackrot, Rhabarberrot, Blauholzextrakt. — 2. *Gelbe Farben:* Safrangelb, Karamel. — 3. *Grüne Farben:* Gemische aus gelben Farben mit Indigblau oder alkoh. Chlorophyllsagg. Pb-, Cu-haltige Farben, Gummigutti, Aconitum sowie Mineralfarben sind in Frankreich durch Verordnung vom 15/6. 1862 verboten. Bedingungsweise, d. h. nur in sehr geringen Dosen sind erlaubt: 1. *Rote Farben:* Eosin, Erythrosin, Rose bengale, Phloxin, Bordeauxrot, Ponceau, Säurefuchsin. — 2. *Gelbe Farben:* Säuregelb. — 3. *Blaue Farben:* Lyoner Blau, Lichtblau, Coupier's Blau (Rosanilin-, bezw. Diphenylaminderivate). — 4. *Grüne Farben:* Mischungen von 2 u. 3, Malachitgrün. — 5. *Violette Farben:* Pariser Violett oder Methylviolett. (RFa. **6**. 49—50.) Hefelmann.

Pharmazeutische Chemie.

W. Bräutigam, *Zusammensetzung des Niederschlags aus dem Liquor kalii arseniciosi.* Die früher (**92**. I. 905) geäufserte Vermutung des Vfs., dafs dieser Nd. wesentlich SiO_2 enthalte, hat sich durch dessen Analyse bestätigt. Als Ursache des Nd. in der Solutio Fowleri ist der Überschufs an kohlensaurem Kali zu bezeichnen von dessen Gröfse, neben der Zus. des Glases, in welchem die Lsg. aufbewahrt wird, die Menge des Nd. abhängig ist. (PCH. **33**. 741. 22/12. 92.) Sachsse.

Arthur R. Cushny, *Die wirksamen Bestandteile des Gelsemium sempervirens.* Zu seinen Verss. stellte Vf. das reine *Gelsemin* und *Gelseminin* aus dem käuflichen Extrakt in der Weise her, daſs er dasselbe mit H_2SO_4-haltigem W. extrahierte, die Lsg. mit Soda alkalisierte und mit Ä. ausschüttelte. Der Ä. wurde mit alkal. W. so lange gewaschen, bis das letztere sich nicht mehr färbte. Die aus der äth. Lsg. ausgeschiedenen Alkaloide führt man in das Chlorhydrat über, l. sie in verd. A. und trennt beide Alkaloide durch fraktioniertes Fällen mit Ä., in welchem das krystallinische Gelseminchlorid weniger l. ist, als das Gelsemininchlorid.

Das Gelsemin stimmte in seinen Eigenschaften mit den von GERARD u. THOMPSON für diese Base angegebenen überein (**87**. 802). Die Elementaranalyse des Chlorhydrates führte zu der Formel $C_{40}H_{52}N_2O_{14}.2HCl$. — Das Platinchloriddoppelsalz des Gelseminins hatte die Zus. $C_{42}H_{47}N_2O_{14}.HClPtCl_4$. Mit beiden Alkaloiden wurden an Warm- und Kaltblütern pharmakologische Unterss. angestellt. Die Symptome der Vergiftung an Fröschen sind denjenigen nach Strychnin so ähnlich, daſs man das Gelsemin der Gruppe des letzteren zuzählen muſs. Vom Strychnin unterscheidet sich das Gelsemin dadurch, daſs gröſsere Dosen nötig sind, und daſs die Curarinwirkung rascher eintritt. — Das Gelseminin ist viel wirksamer als das Gelsemin. 1 mg ist die tödliche Dosis bei Kaninchen von 2 kg Körpergewicht. Die allgemeinen Vergiftungssymptome erstrecken sich auf Veränderungen der Atembewegungen, auf eine Lähmung des Zentralnervensystems, die ohne vorherige Erregung eintritt und vom Gehirn zum Rückenmark fortschreitet, und auf eine curarinartige Lähmung der Endigungen der motorischen Nerven. Auch hat das Gelseminin eine starke Wirkung auf die Pupille, die in einer Erweiterung und Akkommodationslähmung besteht. Das Gelseminin gehört in die pharmakologische Gruppe des Coniins. Eine therapeutische Verwendung beider Alkaloide dürfte ausgeschlossen sein. Der Auszug der Gelsemiumwurzel ist bis jetzt gegen Intermittens, Neuralgien und in der Augenheilkunde gebraucht worden. Eine antipyretische Wirkung besitzen die Basen nicht. (APth. **31**. 49—68. 27/12. 92. Straſsburg. Lab. exp. Pharmakol.) PROSKAUER.

R. Kobert, *Über die wirksamen Bestandteile im Rhizoma filicis maris.* Vf. kritisiert hauptsächlich die Angaben von POULSSON (**91**. II. 673) über das wirksame Prinzip der Filixwurzel. Dasselbe ist nicht die *Filixsäure* einzig u. allein, vielmehr wird die wurmwidrige Wirkung dieses Rhizoms u. des daraus dargestellten Extraktes mitbedingt durch das äther. Öl, das vermittels des fetten Filixöles ein inniges Gemisch oder gar eine lockere chem. Verb. mit der Filixsäure bildet. Gerade in dieser Form wird das Gemisch im Darm rasch emulgiert, umspült allseitig die Bandwürmer und lähmt sie, so daſs ein rechtzeitig nachgeschicktes Abführmittel sie per anum abführt. In warmer Nährlsg. aufgefangen, erholen sie sich meist rasch wieder, wodurch bewiesen ist, daſs die im Darm zur Entfernung der Würmer notwendige Konzentration keineswegs eine abtötend wirkende zu sein braucht. Die Bandwürmer werden durch Konzentrationen des äther. Filixöles von 1 : 1500 in 3—6 Stdn., von 1 : 2500 in 18—27 Stdn. abgetötet. Auch für andere niedere Tiere erwies sich das Filixöl als giftig, während gesunde Menschen Dosen von 0,75—1,6 innerlich vertrugen, ohne zu erkranken. Ein Teil des dargereichten Öles lieſs sich in den Fäces durch den Geruch wieder erkennen, war also nicht resorbiert worden. Askariden und Taenien welche in Nährlsgg. gesetzt wurden, welche amorphe Filixsäure (1 : 1000) suspendiert enthielten, wurden binnen 24 Stdn. davon nicht getötet. Die Askariden vertrugen selbst die zehnfache Menge der Säure recht gut.

Das Pannaextrakt aus Aspidium athamanticum KUNZE enthält nach KÜRSTEN (**91**. II. 276) zwar äther. und fettes Filixöl, aber keine Spur von Filixsäure, sondern statt dessen eine Substanz $C_{11}H_{14}O_4$. Nichtsdestoweniger wirkte es gerade so auf Askariden, Taenien etc., wie das Filixextrakt. Man sollte daher Filixextrakte von

verschiedener Provenienz auf ihren Gehalt an amorpher Filixsäure, fettem und äth. Öle hin untersuchen, damit man allmählich ein Urteil darüber gewinne, ob die von der ärztlichen Praxis als brauchbar herausgefundenen Extrakte sich von den unbrauchbaren nur nur durch einen Mehrgehalt an Öl unterscheiden. (PP. **25**. 1325 bis 1331. 25/12. 92. Dorpat.) PROSKAUER.

G. Hell & Co., *Über die Beurteilung des offizinellen Chinintannates der VII. österreichischen Pharmakopöe.* Das Verhalten des Chinintannates gegen Lösungsmittel läfst keinen Rückschluſs zu auf seinen Gehalt an Schwefelsäure, bezw. auf die beim Auswaschen verwendete Sorgfalt. Auch bieten die sonstigen Vorschriften keine Gewähr für die Güte des Präparates. Um die Löslichkeit eines reinen Chinintannates festzustellen, wurde ein solches genau nach der Vorschrift der Ph. Austr. VII bereitet. Das Präparat enthielt bei 100° getrocknet 23,16% Chinin, bei 30° getrocknet 20% daran. Die Löslichkeit eines und desselben Tannates in W. von 15—17° kann bald gröſser, bald kleiner gefunden werden, als sie die Ph. vorschreibt. Der Grund hierfür liegt in der Zersetzbarkeit des Tannates durch das Lösungsmittel, wobei eine tanninreiche Verb. abgespalten u. in Lsg. gebracht wird, während eine tanninärmere, swl. Verb. ungelöst bleibt. Auch sd. W. nimmt verschiedene Mengen davon auf. Noch mehr zeigte sich die Inkonstanz der Löslichkeitsverhältnisse bei den Versa. mit absolutem, 90 und 70%igem A., bezw. die Zers. des Präparates im Lösungsmittel. Während das verwendete Präparat auf 1 Mol. Chinin 3 Mol. Tannin enthielt (23,16% Chinin), kamen bei dem aus der Lsg. in 70%igem Weingeist herausgefallenen Tannat auf 1 Mol. Chinin 1,67 Mol. Tannin, und das in Lsg. verbliebene Tannat bestand aus 1 Mol. Chinin mit 8,6 Mol. Tannin.

Es ist also unthunlich, für das Chinintannat Lösungskoeffizienten anzugeben, sondern es ist folgendes zu verlangen: Es sei ein gelblich-weifses, geruchloses Pulver von zusammenziehendem, schwach bitterem Geschmacke, das durch Trocknen bei 100° 8—10% Feuchtigkeit verliert und getrocknet 22—23% Chinin und geringe Mengen H_2SO_4 enthält. Mit W. erwärmt, schm. es zu einer zähen, schwefelgelben M., in W. und konz. A. sei es nur teilweise l. Es löse sich in 20 Teilen h. 80%igem Weingeist mit klarer weingelber Farbe auf und scheide beim Erkalten nach einigen Stunden ca. $^1/_7$ seines Gewichtes wieder aus. Mit dem gleichen Gewichte 70%igen A. erwärmt, löse es sich klar mit honigbrauner Farbe auf und scheide nach dem Erkalten nichts ab. (PP. **25**. 1346—53. Troppau.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

A. Müntz und **A. Ch. Girard**, *Stickstoffverluste in den Düngern.* Vff. haben den N-Verlust im Stalle dadurch ermittelt, daſs sie die Menge des N bestimmten, der in Form von Futter und Streu zugeführt und in Form von tierischen Produkten (Milch, Wolle, Fleisch etc.), sowie von Dünger ausgeführt wurde. Die Differenz giebt den N-Verlust. Zu den Unterss. wurde benutzt ein Pferdestall von 16 Pferden, ein Kuhstall von 10 Tieren und ein Schafstall von 25 Schafen. Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle:

	Pferdestall	Kuhstall	Schafstall
N im Futter	43,795 kg	90,116 kg	14,548 kg
N in der Streu	8,642 „	6,532 „	0,115 „
N in tierischen Produkten fixiert .	— „	17,742 „	0,900 „
N wiedergefunden im Dünger . .	39,860 „	50,108 „	6,464 „
N-Verlust	12,577 „	28,798 „	7,299 „
N-Verlust in Prozenten des N im Futter	28,7	31,9	50,2

Die N-Verluste des Düngers in Haufen, wenn derselbe 4 Monate lang sich selbst überlassen bleibt, sind aus folgender Tabelle ersichtlich, welche unter I die Anfangsgewichte, unter II die Endgewichte nach 4 Monaten giebt. Zur Abkürzung der Tabelle ist es nötig, Abkürzungen eintreten zu lassen. Es bedeutet daher G das Gesamtgewicht des Düngers; N dessen Stickstoffgehalt, V den N-Verlust, sämtliche Zahlen in Kilogrammen. V% bedeutet den Verlust in Prozenten des anfänglich vorhandenen und V%F den N-Verlust in Prozenten des als Futter gegebenen, worüber die vorige Tabelle zu vergleichen ist.

	Pferdemist		Rindviehmist		Schafmist	
	I	II	I	II	I	II
G	6327	2578	5329	2778	7160	4210
N	39,860	30,678	43,165	32,800	43,176	38,732
V	—	9,182	—	10,365	—	4,944
V%	—	23,1	—	23,9	—	11,3
V%F	—	20,9	—	10,8	—	5,0

In Schafställen haben Vff. spezieller die Ursachen untersucht, die zu Schwankungen in den N-Verlusten führen. Dieselben sind wegen der Wärme im Sommer gröfser als im Winter, der Unterschied ist indes nicht so grofs, wie man hätte erwarten können. Im Sommer (Juni, Juli) 52,7% des gefütterten N als Verlust, im Winter (Januar, Februar, März) 44,7%. Auch durch die Ernährung, je nachdem Grünfutter oder Heu angewandt wird, können Unterschiede entstehen. Ernährung mit Luzerneheu, N-Verlust 55,3% des im Futter gegebenen; Ernährung mit frischer Luzerne, N-Verlust 50% des gegebenen. Die Ernährung mit Grünfutter veranlafst somit geringere Verluste, wahrscheinlich weil dadurch wasserreichere Dünger entstehen (68,3% W.), als bei Ernährung mit Heu (57,9% W.), und so die Tension des Ammoniaks in dem ersten Falle geringer ist. Durch Vermehrung der Streu kann man die N-Verluste etwas, aber nur unbedeutend beschränken. (Cr. **115**. 1318—21. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

Alex. Hébert, *Gärung des Düngers.* Vf. suchte zu bestimmen, welche nähere Bestandteile des Strohes während der Methangärung verschwinden, und was aus dem Stickstoffe wird. Das Stroh wurde in fein verteiltem Zustande mit 5%igen Lsgg. von Kalium- und Ammoniumcarbonat übergossen, was nach verschiedenen Verss. für die Methangärung sehr vorteilhaft ist, und dann mit etwas Kloakenschlamm infiziert. Die Verss. wurden bei ungefähr 55° gehalten und dauerten drei Monate, während denen sich CO_2 und Sumpfgas entwickelten. Das Stroh hatte nach dieser Zeit fast die Hälfte seines Gewichtes verloren, u. dieser Verlust traf namentlich die Cellulose, das Strohgummi und die Vaskulose, von der sich ein Teil in der alkal. Fl. zu einer schwarzen M. aufgelöst hatte. Was den Stickstoff anlangt, so wurde in allen Fällen ein beträchtlicher Verlust beobachtet, der, wie Vf. schliefsen zu dürfen glaubt, nicht wesentlich in Form von Ammoniak, sondern in Form von freiem N erfolgt. (Cr. **115**. 1321—23. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

F. Houdaille und **L. Semichon**, *Die Messung der Durchlässigkeit des Bodens und die Bestimmung der Anzahl und Oberfläche der in einem Kubikzentimeter enthaltenen Teilchen.* Die Permeabilität des Bodens läfst sich durch die Anzahl Kubikzentimeter Luft ausdrücken, die durch 1 ccm des Bodens in der Sekunde unter einem bestimmten Druck hindurchgehen. Einen Apparat, mit dem sich diese Bestimmungen ausführen lassen, haben Vff. konstruiert und in vorliegender Mitteilung kurz beschrieben. Die weitere Unters. zeigt nun, dafs sich zwei Gleichungen aufstellen lassen,

durch die die Permeabilität, die Oberfläche, die von den Querschnitten der Kapillarröhren auf einem Quadratzentimeter Bodenfläche eingenommen wird, die Anzahl n der Mündungen dieser Kapillaren und ihr mittlerer Durchmesser d verknüpft werden können. Aus der Kenntnis von n und d kann dann weiter, wie Vff. zeigen, der Wert der Oberfläche S der Wandungen der Kapillarröhren und die Anzahl N der Teilchen von einem Kubikzentimeter abgeleitet werden. Als Probe für ihr Verf. geben Vff. die folgenden Zahlen, die sich I auf Sand, II auf einen sandigen Mergel, III auf einen Thonboden beziehen:

	I	II	III
Permeabilität pro Minute .	37,5 ccm	2,35 ccm	0,18 ccm
n	9700	136 477	379 872 11
d	0,069 mm	0,0178 mm	0,0013 mm
S pro 1 ccm	213 qcm	771 qcm	13590 qcm
S pro 1 g	136 qcm	461 qcm	7550 qcm
N pro 1 ccm	214 747	933 761 2	589 176 350 00
N pro 1 g	186 781	562 506 7	336 672 000 00

(Cr. **115**. 1015—17. [5/12.* 92.].) SACHSSE.

Venukoff, *Austrocknung von Sümpfen in Rufsland.* Vf. macht einige Angaben über die Austrocknung der weiten Sumpfflächen im Flufsgebiete des Pripete, eines Nebenflusses des Dniepr. Diese Angaben betreffen die Kosten dieser Arbeiten u. den Wert des dadurch gewonnenen Landes. (Cr. **115**. 1323. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

A. Petermann, *Stärkegehalt verschiedener Kartoffelsorten.* Vf. bringt eine Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (**91**. II. 675). Die Tabellen geben, aufser Bemerkungen über die Natur des Bodens, der Düngung und der Krankheit, die Ernteerträge pro Hektar an Kartoffeln u. an Stärke, sowie die Stärkegehalte in Prozenten. (Gbl. Nr. 51. 1—32. 9/12. 92.) SACHSSE.

P. Kulisch, *Das Nachreifen der Äpfel.* Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Unters., soweit sie von den sonst über das Nachreifen der Äpfel gemachten Angaben abweichen, sind folgende: In sehr vielen Äpfeln, namentlich den spätreifenden, sind zur Zeit der Baumreife mehr oder weniger grofse Mengen von Stärke vorhanden, die je nach der Sorte u. der Art der Lagerung früher oder später in Zucker übergehen. Dadurch kann unter Umständen nach dem Pflücken der Früchte eine Vermehrung des absoluten Zuckergehaltes in den Äpfeln eintreten. Der relative Zuckergehalt kann aufserdem eine sehr erhebliche Vermehrung dadurch erfahren, dafs durch Wasserverdunstung eine Konzentration des Saftes eintritt. Beide Ursachen bedingen aufser der gleichzeitig eintretenden absoluten und relativen Säureverminderung den süfseren Geschmack der lagerreifen Früchte. Es kann als erwiesen angesehen werden, dafs der aus der Stärke entstehende Zucker zum Teil Rohrzucker ist.

Es ist in vielen Gegenden üblich, die Winteräpfel vor der Verarbeitung zu Most auf Haufen liegend nachreifen zu lassen. Man folgt dabei dem Erfahrungssatze, dafs man aus vollständig ausgereiftem Obste unter sonst gleichen Umständen einen besseren Obstwein erhält, als aus unreifen Früchten. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs die Qualitätsverbesserung zum Teil durch die Abnahme der Säure und die Entwicklung des Aromas in den Äpfeln veranlafst ist. Dafs dabei auch eine Zunahme des Zuckergehaltes der Äpfel eintrete, ist vielfach angenommen worden. Bei den Winteräpfeln ist diese Anschauung nach dem Ergebnis der Versa. zweifellos berechtigt. Von der Bedeutung dieser Zuckerzunahme können die unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen für die Goldparmäne gefundenen Zahlen kein ganz richtiges Bild geben. Die für die absolute Zuckerzunahme gefundenen Zahlen dürften für viele Fälle zu niedrig sein. Denn es ist zu berücksichtigen, dafs das zur Obst-

weinbereitung benutzte Obst nur selten den Grad der Reife an den Bäumen erlangt, wie die zum Vers. benutzten Äpfel. Es kann mit Sicherheit angenommen werden, dafs die noch nicht völlig reifen Äpfel weit mehr Stärke enthalten, als man nach den für die Goldparmäne gefundenen Zahlen vermuten könnte. Eine Erhöhung des Zuckergehaltes der Moste um 2—3% erscheint sehr wohl möglich. Das würde etwa $^1/_5$ der in den baumreifen Äpfeln vorhandenen Menge sein und einer Erhöhung des Alkoholgehaltes der Weine um 1—$1^1/_2$ Volumprozent entsprechen. Legt man die jetzigen Zuckerpreise zu Grunde, so würde diese Zuckerbildung einer Werterhöhung des Obstes um etwa 1,3—2,0 M. für 100 kg gleichkommen. Die durch Atmung in den Früchten verbrauchte Zuckermenge ist, wenn man nur eine Lagerung der Äpfel bis zur vollständigen Stärkeumwandlung im Auge hat, so gering, dafs sie unberücksichtigt bleiben kann.

Alle Erfahrungen stimmen darin überein, dafs eine allzulange Lagerung der Äpfel vor der Kelterung nicht empfehlenswert ist. Sie keltern sich, wenn sie überreif geworden sind, sehr schwer und geben einen schleimigen Most, der langsam und oft unvollkommen vergärt, sich auch häufig schwer klärt. Eine Lagerung bis Ende Oktober wird selbst bei den spätreifenden Wintersorten ausreichen, um eine fast vollständige Umwandlung der Stärke zu erzielen. Andere Gründe werden es freilich oft unmöglich machen, so lange die Kelterung hinauszuschieben, bis alle Stärke in Zucker umgewandelt ist. (LJa. **21**. 871—85. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

O. Kellner, Y. Kozai, Y. Mori und **M. Nagaoka**, *Düngungsversuche mit Reis.* (LVSt. **41**. 295—98. 11/12. 92. — C. **92**. II. 590.) SACHSSE.

M. Lungwitz, *Die Gase im Verdauungsapparate bei der Kolik der Pferde und dem chronischen Aufblähen der Rinder.* Die Gase bei der Blähungskolik der Pferde sind in den einzelnen aufgeblähten Darmabschnitten dieselben, wie sie beim gesunden Tiere daselbst vorkommen. Es handelt sich immer um Kohlensäure, Wasserstoff, Sumpfgas, Schwefelwasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Die vier ersten Gase sind spezifische Verdauungsgase, d. h. Gärungsprodukte der Ingesta, N und O dagegen aufgenommene Bestandteile der atmosphärischen Luft. Von den spezifischen Darmgasen finden sich CO_2 und H in allen Abschnitten des Verdauungskanales, u. zwar stellt CO_2 immer den quantitativ gröfsten Bestandteil des Gemenges dar. Zu beiden gesellt sich in den dicken Därmen noch CH_4 und H_2S, von denen CH_4 in ziemlich bedeutender Menge entwickelt wird, während H_2S nur in Spuren sich bildet. Durch mechanische Rückstauung können bei der Kolik Dick- u. Dünndarmgase sich mischen, so dafs die letzten den Charakter der ersten annehmen.

Die Gase in dem chronisch aufgeblähten Pansen sind dieselben wie im gesunden und im akut aufgeblähten. Sie bestehen aus CO_2, CH_4, H_2S, N u. O. Die beiden letzten sind Bestandteile der atmosphärischen Luft, von denen O auch fehlen kann. Das am reichlichsten vorkommende Gas ist das Sumpfgas, das die Menge der CO_2 etwas übersteigt (Verhältnis 1,1 : 1,2—1,5). Es unterscheidet sich hierin das chronische Aufblähen wesentlich von dem akuten, bei dem die CO_2 den hauptsächlichsten Bestandteil bildet. H_2S findet sich nur in Spuren vor. (ArTh. **19**. 75—80. 28/12. 92.) SACHSSE.

Ramm, *Ausnutzung des Futters durch die Milchkühe.* Durch die vorliegende Arbeit sollte untersucht werden, ob es möglich ist, durch Verabreichung nährstoffreicheren Futters einen steigenden Einfluſs auf die Milchsekretion und insbesondere auf die Fettausscheidung der Milchdrüse auszuüben. Gleichzeitig sollte der Einfluſs der verschiedenen Mischungsverhältnisse auf die Ausnutzung einem eingehenden Studium unterworfen werden. Es ergab sich, dafs durch die Verabreichung nährstoffreicherer Rationen, die indes aus denselben Futtermaterialien zusammengesetzt waren, wie die Anfangsration, eine beträchtliche Steigerung der Milchsekretion sowohl,

als auch der Fettproduktion bei allen Versuchstieren gleichmäfsig bewirkt wurde. Der prozentische Fettgehalt der Milch blieb von den sehr weitgehenden Änderungen der Ernährungsbedingungen vollkommen unberührt. (LJa. **21**. 809—27. 11/12. 92.)
SACHSSE.

W. Kochs, *Vollständige Analyse des Kuhdüngers ausschliefslich der Jauche.* Den Wassergehalt fand Vf. ziemlich hoch u. etwa zwischen 82—86% liegend, jedenfalls scheint der Dünger der Kühe der wasserreichste zu sein. Die mikr. Unters. des Düngers zeigte, dafs ein grofser Teil aus Resten der Nahrung bestand. Mehrfache Verss., durch Aufschwemmen in W. die unverdauten gröberen Teile zu isolieren, führten zu keinem Resultate, da die Fll. nicht filtrierbar waren. Immerhin fand Vf. durch Ausziehen einer gewogenen Menge Dünger mit W., bis dieses nicht mehr gefärbt wurde, dafs die gröberen Rückstände 10—12% des feuchten Düngers von 85% Wassergehalt ausmachten. Als die beste Untersuchungsmethode giebt Vf. folgende an. Eben entleerter Dünger wird sofort in einer flachen Porzellanschale ausgebreitet und auf dem Wasserbade möglichst getrocknet. Wenn die M. fest geworden ist, bringt man sie noch heifs in einen Exsikkator mit Schwefelsäure, der mit der Wasserstrahlpumpe schnell entleert wird. Dann extrahiert man in einem KREUSSLER'schen Extraktionsapparate zunächst mit Ä. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein citronengelber, fettiger, stark nach Kuhdünger riechender Rückstand, dessen Menge zur weiteren Unters. indes nicht ausreichend war. Die nachfolgende Extraktion mit A. bringt das Chlorophyll des als Futter gegebenen Heues in Lsg., das ganz unverdaulich zu sein scheint. Alle Absorptionsbänder der Düngerextrakte mufsten auf Chlorophyll bezogen werden, für die Anwesenheit eines Gallenfarbstoffs gaben sie keinen Anhalt. Bis jetzt hat sich ergeben, dafs Chlorophyll und der dasselbe begleitende wachsartige Körper wohl ganz unverdaulich sind, dafs bei proteïnreicherer Nahrung das Chlorophyll mehr verändert und vielleicht auch resorptionsfähig wird, und dafs normaler Weise bei den Kühen Gallenfarbstoffe oder deren Derivate, speziell Hydrobilirubin, nicht mit dem Dünger ausgeschieden werden. (LJa. **21**. 828—37. 11/12. 92.)
SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. Lüdecke, *Die isopleomorphe Gruppe der Mesotype.* Durch Zusammenstellung früher vorhandener und eigen ausgeführter Unters. sieht der Vf. seine Ansicht bestätigt, dafs Natrolith, Skolezit und Mesolith seine wohlbegründete isopleomorphe Gruppe bilden, wie etwa Augit und Hornblende. (Ztsch. f. g. Naturw. **63**. 42—56.)
SAUER.

A. Osann, *Über ein Mineral der Nosean-Hauyngruppe im Eläolithsyenit von Montreal.* Der im Trentonkalk westlich von Montreal eine kleine stockförmige Masse bildene Eläolithsyenit wird wie die Eläolithsyenite anderwärts von einer charakteristischen Gangformation begleitet, deren Glieder H. ROSENBUSCH als Tinguäite, Monchiguite und Bostonite bezeichnete. Diese verschiedenartigen Gänge setzen im Eruptivstocke wie im angrenzenden Kalke auf. Dieser Eläolithsyenit hat im allgemeinen die ähnliche Zus., wie sie die gewöhnlichsten Vorkommen dieser Art zeigen, er ist in den vom Vf. untersuchten Stücken mittel- bis feinkörnig, von trachytoider, d. h. etwas fluidaler durch parallele Anordnung der tafelartigen Feldspäte hervorgerufener Struktur, arm an Eläolith, relativ reich an Oligoklas, er führt dunkelgrüne Hornblende mit zonarem Aufbau, spärlichen grünen Pyroxen, Melanit und ein isotropes Mineral, das bisher für Sodalith gehalten worden ist. Doch fällt dasselbe schon durch seine zentral angereicherten zu gegitterten Strichsystemen angeordneten opaken Einschlüsse auf, wie man sie in dieser charakteristischen Anordnung in Hauyn, bez. Nosean an-

zutreffen pflegt. Durch die übliche Trennungsmethode mit Hilfe spez. schwerer Fl. wurde eine gewisse Quantität des fraglichen Minerales isoliert, 0,47 g wurden mit HCl zersetzt und darin 4,74 g H_2SO_4 gefunden, eine andere Portion wurde mit HF aufgeschlossen und 4,37 g H_2SO_4 gefunden. In anbetracht der das Mineral verunreinigenden Einschlüsse und sonstigen nicht exakt abzuscheidenden Beimengungen wird man den wirklichen H_2SO_4-Gehalt auf 5—6% veranschlagen dürfen. Damit ist aber ganz sicher die Zugehörigkeit zur Hauyn-Noseangruppe erwiesen. Da beim Auflösen eines Körnchens in HCl nur wenig Gipsnädelchen entstanden, so wird man das Mineral näher als Nosean bezeichnen dürfen. Zur Unterscheidung von Sodalith und Nosean in Dünnschliffen, läßt sich nach dem Vf. leicht folgender Weg einschlagen. Man bedeckt den Schliff mit einigen Tropfen verd. Essigsäure (1 : 3), der man etwas $BaCl_2$ zugesetzt hat, u. läßt, um vollkommene Eindunstung zu verhindern, unter einer Glasglocke mehrere Stunden einwirken. Der Sodalith wird angegriffen und mit Ätzfiguren bedeckt, bleibt aber im übrigen klar, der Nosean-Hauyn überzieht sich dagegen mit einem weißen Nd. von $BaSO_4$ und wird dadurch ganz undurchsichtig. — Der Nachweis von Nosean in einem *Tiefengestein* ist von hohem Interesse. Nosean galt, wie bis vor kurzem der Leucit, für ein nur den jüngeren Eruptivgesteinen zukommendes Minaral, ein Vorkommen in dem Eläolithsyenith von Montreal beweist wieder, daſs petrographische Unterschiede zwischen sogenannten älteren u. jüngeren Eruptivgesteinen nicht vorhanden sind. (MJa. 1892. I. 222—24.) SAUER.

Y. Katuchi, *Über Cordierit als Kontaktmineral.* An der Grenze der Provinzen Shimotsuke und Kotsuke am Watarasegawa tritt eine 11 km lange und 5 km breite Granitpartie zu Tage, welche von einem schönen Kontakthof veränderter Grauwacken und Thonschiefer umgeben ist. Die Kontaktschiefer führen zum Teil beträchtlich große Cordieritkrystalle, die in die Länge gezogen, äußerlich zwar nicht sonderlich gut begrenzt, doch zum Teil noch recht frisch sind und im Querschnitt die charakteristische 6-Felderteilung der Durchwachsungsdrillinge des Cordierits zeigen. Eine Analyse von möglichst frisch ausgesuchtem Material ergab (Shimidsu):

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	D.	H
48,43	32,36	8,55	1,32	0,46	7,81	2,642	7

Formel: $6MgO.4FeO.10Al_2O_4.35SrO_2$.

Die Umbildung des Cordierits erfolgt zu einer Substanz, die dem Aspasiolith von Kragerö ähnelt. Von einem anderen japanischen Fundorte ist das Produkt der Umbildung glimmerähnlich (dem Chlorophyllit von Haddam gleichend) und hat die Zus. des Pinits (nach Tamura):

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
40,92	31,06	7,99	6,71	8,60	0,72	3,22.

(Journ. Coll. of Scien. Imper. Univers. Jap. III. **4**. 313—34; MJa. 1892. I. 233—34. Ref. BAUER.) SAUER.

L. Michel, *Einige Mineralien der Malines.* Bei St. Laurent-le-Minier (Gard) wurde unlängst ein dem dolomitischen Kalke des Oolith inférieur eingeschaltetes Erzlager entdeckt, dessen charakteristische Bestandteile sind: Blende, Schwefel, Cerussit, Zinkspat (zum Teil in Pseudomorphosen nach skalenoëdrischem Calcit), Anglesit (zum Teil pseudomorph nach Cerussit). (Bull. soc. franc. de min. **13**. 1890. 212—14; MJa. 1892. I. 237. Ref. MÜGGE.) SAUER.

L. Busatti, *Über Lherzolit von Rocca di Silano (Monti Castelli) und Rossignano (M. Livornesi).* Neben vorwiegenden Olivin führen beide Gesteine Enstatit, Diallag und Bronzit, sowie sekundären Serpentin, Bastit, Magnetit und Limonit. Der

Enstatit ist teils in Bastit, teils in Serpentin umgewandelt. In Gestein von Rossignano ist die Serpentinisierung sehr weit vorgeschritten. Möglicherweise ist der größte Teil der toskanischen Serpentine aus Lherzoliten hervorgegangen. (ATor. Pisa **16** 110—20; MJa. 1892. I. 288. Ref. DEECKE.) SAUER.

Cl. Montemartini, *Über die chemische und mineralogische Zusammensetzung eines Serpentin von Borzanasca (Riviera Ligure).* Derselbe enthält noch Reste von Diopsid u. Diallag, zentimeterlange Bastiteinsprenglinge u. mikroskopischen Chromit. Eine Analyse des Gesteines ergab 1, der Bastite 2.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Cr_2O_3	H_2O (Glühv.)	D.	
1.	39,84	3,08	5,82	1,25	36,63	1,14	Spur	12,26	2,6	bei 15°
2.	40,21	3,49	—	10,08	30,62	1,90	Spur	13,23	2,493	bei 26°.

(ATor. **35**. 209—12; MJa. 1892. I. 288. Ref. DEECKE.) SAUER.

F. Löwinson-Lessing, *Über die chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine.* Vf. schlägt vor, die Eruptivgesteine, ohne Rücksicht auf ihr Alter nach ihrem Gehalt an SiO_2 zu gliedern 1. mit 75—58% SiO_2 = $2(R_2O + RO) + R_2O_3 + Q$; 2. mit 60—56% SiO_2 = $2(R_2O + RO) + R_2O_3$; 3. mit 50% SiO_2 = $R_2O + RO + R_2O_3$; 4. mit 42—40% SiO_2 < RO; 5. mit 0% SiO_2. Der letzten Gruppe gehören die Meteoriten, der vorletzten die Peridotite, Limburgite etc. an. Wenn in I und II die R_2O_3 über R_2O, bez. RO überwiegen, dann entstehen Unterabteilungen mit dem Schema: $SiO_2 = 2R_2O_3 + R_2O + RO + Q$. Vf. betont, daſs seine Tabelle zu denselben Gruppen führt, die auch ROSENBUSCH unterschieden hat. (Bull. soc. Belg. de géol. **4** 1—15; MJa. 1892. I. 274. Ref. MÜGGE.) SAUER.

K. A. Lossen, *Vergleichende Studien über die Gesteine des Spiemonts und Rossbergs bei St. Wendel und verwandte Eruptivtypen aus der Zeit des Rotliegenden.* Im Vergleiche mit H. ROSENBUSCH's Nomenklatur kommt Vf. zu dem Resultate, daſs sein Mesodiabas (Palatinit, Leukophyr) nicht zu den Tiefengesteinen, sein Kersantit und Augitsyenitporphyr nicht schlechthin zu den Ganggesteinen, sein Mesodolerit oder Tholëyit nicht ausschlieſslich zu den Ergussgesteinen zu rechnen seien. Mit ROSENBUSCH betont er aber die Struktur als wichtigstes Kriterium bei der Klassifikation der Gesteine, für die praktische Geologie, also hauptsächlich die Herstellung von Karten will er auch das geologische Alter hervorgehoben wissen. Die Ganggesteine ROSENBUSCH's läſst er nicht gelten. (Jahrb. d. preuſs. geol. L. A. 1892. 258—321; MJa. 1892. 275—77. Ref. CHELIUS.) SAUER.

R. Wedel, *Über das Doleritgebiet der Breitfirst und ihre Nachbarschaft.* Die für das Gebiet am Südfuſse der Rhön gegen Vogelsberg und Spessart hin vorgenommene Gliederung der tertiären Eruptivgesteine führte zu dem Resultate, daſs die Basaltergüsse dieses Gebietes in drei Hauptergüssen unterscheidbar und je durch basaltische Tuffe getrennt, zu unterst sich als Nephelinbasalte erwiesen mit 45% SiO_2, darauf folgten dichte und schlieſslich doleritische Plagioklasbasalte mit 52—55% SiO_2. (Wir möchten hier an eine auffällige Analogie im Aufbaue mit dem am böhmischen Abbruche liegenden basaltischen Duppauer Gebirge erinnern, welches sich nach CLEMENTS (**90**. II. 718) aus Nephelin-, Leucit- und Plagioklasbasalten zusammensetzt, die, durch Tuffmassen getrennt, so angeordnet sind, daſs die Plagioklasbasalte vorwiegend in den peripherischen Teilen und, wenn in Verknüpfung mit den anderen Basalten, immer über diese gelagert auftreten. SAUER.) (Jahrb. d. preuſs. geol. Landesanst. Berlin 1891. 1—37; MJa. 1892. I. 278—80. Ref. CHELIUS.) SAUER.

E. Nicolis u. **G. B. Negri**, *Über Lagerung und Zusammensetzung veronesischer Basalte.* Dieselben treten auf an der Basis des Eocäns, im mittleren Eocän und an der Grenze zum Oligocän und sind fast ausschlieſslich Plagioklasbasalte. (AVen. [7.] **1**. 469—79. — MJa. 1892. I. 286. Ref. KALKOWSKY.) SAUER.

L. Ricciardi, *Über Eruptivgesteine von Rossena.* Bei diesem Orte treten in der Argilla scagliose wahrscheinlich dem Tertiär angehörige Eruptivgesteine auf, die einen durchaus altertümlichen Habitus besitzen u. in einem Falle als Uralitdiabas (Analyse 1), in einem anderen Falle als Diallagserpentin (Analyse 2) bezeichnet werden müssen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5	D.
1.	49,62	13,47	4,72	10,21	0,51	6,22	9,18	0,43	1,03	5,02	0,16	2,723
2.	40,44	3,02	4,09	5,83	1,71	2,16	29,55	—	—	13,52	—	2,434

(Atti Soc. Ital. d. Scient. **31**. 135—44. — MJa. 1892. I. 286—87. Ref. Deecke.) Sauer.

H. L. Johnston-Lavis, *Über eine Tiefbohrung bei Ponticelli.* Aus einer bei Ponticelli am Fuſse des Vesuvs bei 25 m über dem Meeresspiegel angesetzten und bis zur Tiefe von 177,25 m fortgeführten Bohrung, die einen Komplex von wesentlich vulkanischen Aschen (in 164 m Tiefe noch mit Meeresmuscheln) durchteufte, läſst sich der Schluſs ziehen, daſs einst das Meer zwischen den Phlegräischen Feldern u. dem Vesuv etwa bis Pomigliano d'Arco gereicht haben muſs. (RNap. (2a) **3**. 142—48. — MJa. 1892. I. 289. Ref. Deecke.) Sauer.

Gilb. Melzi, *Mikroskopische Untersuchung der Gesteine des westlichen Orobicazuges.* Unter dem aus triadischen, permischen und carbonischen Komplexen bestehenden Deckgebirge treten mannigfaltig zusammengesetzte archäische Schichten hervor, deren wesentliche Glieder: Glimmerschiefer, Hornblendegesteine, Quarzite, Gneiſse und Kalklager sind. Die *Glimmerschiefer* sind graphitreich, wie z. B. im Bominothale, und bestehen da aus Granat, hellem und dunklem Glimmer, Graphit, Quarz und Staurolith oder sie sind graphitfrei und wie gewöhnliche, helle, granatführende Glimmerschiefer zusammengesetzt, aber sehr dicht (Gerolathal), endlich gleichzeitig turmalin-, biotit- und orthoklashaltig wie bei Campiano im Gerolathale. Eine turmalinreichere Abänderung, mehr ein Biotitschiefer, steht im Bittothale an (mit bis 5 cm langen, zahlreiche Granatkörner einschlieſsenden und oft gebogenen und geknickten Turmalinen), auſser genannten Bestandteilen kommt hierin noch vor: Chlorit, Magnetit, Muskovit, Orthoklas, Staurolith, Rutil und Apatit. Als Staurolithglimmerschiefer können Schiefer vom Legnoneberge und von Dervio gelten, welche bis 4 cm groſse, oft verzwillingte, von Granat, Quarz und Graphitoid durchwachsene Staurolithe in einer wesentlich quarzigen von Biotit und Muskovit durchzogenen Grundmasse eingeschlossen zeigen. Die Gesteine von Dervio führen auſserdem reichlich Chlorit und Turmalin.

Die Amphibolite und Amphibolschiefer. Amphibolschiefer wurden untersucht aus dem Tartonathale (stark verwittert, wahrscheinlich mit Glaukophan), vom Olgiasca, Comer See (Strahlsteinschiefer mit reichlichem Titanit), vom Gipfel des M. Legnone (ähnlich vorigem), von Piona (Hornblende dunkel gefärbt), von Dervio (Strahlsteinschiefer). Von gleicher Lokalität ein Amphibolit aus dem Kontakte mit körnigem Kalke, dessen wesentliche Bestandteile Tremolit und Graphit sind, endlich noch ein anderer Amphibolit aus dem Surettagneiſs mit zonarer lichtgrüner Hornblende, Biotit, Titanit, Quarz und wenig Feldspat. Hieran reiht sich ein Chloritschiefer vom Gipfel des Paſs di Lemma mit accessor. Hornblende, Turmalin und Granat.

Quarzit und Gneiſs. Quarzit von Morbegno im Bittothale, dicht, mit etwas Granat, Magnetit und Biotit; die gleichzeitig hier auftretenden Gneiſse sind meist granatführend, bald plagioklashaltig, bald plagioklasfrei, mehr quarzitisch oder orthoklasreich. Ein Amphibolglimmergneiſs stammt vom Paſs S. Marco, mehr Granitgneiſse mit mikroskopischer Kataklase sind die Gesteine vom Nord- und Südhange des Mte. Pedena, während Gneiſse aus dem Valle del Tartano wiederum sich dem normalen,

granatführenden Gneifs nähern, dagegen der dem Permo-Carbon eingelagerte Surettagneifs, sonst einem Biotitgneifse gleichend, sich durch reichliche Beimengung von Zirkon und Apatit auszeichnet.

Die *Kalke* (Verobbiopafs, Varronegebiet) sind teils ziemlich rein, teils mit Muskovit, Quarz, Tremolit, teils (Dubino) durch reichliche kohlige Substanz verunreinigt, bei Olgiasco durch Muskovit schieferig. — Im Glimmerschiefer des Livriothales bildet ein eigentümlich zusammengesetzter, in seiner jetzt trüben, grünlichen Grundmasse fast völlig verwitterter *Dioritporphyr* mit Einsprenglingen von Hornblende, Plagioklas und sekundärem Epidot u. Granat kleinere Linsen und Gänge. Die eruptive Natur des Gesteins ist fraglich. — Aus der Beschreibung paläozoischer Sandsteine und Konglomerate dieses Gebietes ergiebt für die allgemeine Struktur die Gesteine nichts Neues. (Giorn. di mineralogica **2**. 1—34. — MJa. 1892. I. 289—94. Ref. Bauer.) Sauer.

Chr. Vogel, *Die Quarzporphyre der Umgegend von Grofs-Umstadt.* Die hier auftretenden, nach ihren Lagerungsverhältnissen noch nicht näher gekannten Porphyre zeigen eine zwiefache Ausbildung, im Süden des Gebietes reich an Einsprenglingen, im Norden desselben fast ohne solche. Im letzteren Falle ist gleichzeitig eine ausgezeichnete Fluidalstruktur entwickelt, mit den bizarrsten Stauchungen. Auch eine eigentümliche Kugelstruktur kommt diesem Porphyr zu, indem die abgewitterte Oberfläche nicht blofs mit verschieden grofsen kompakten Kugeln besetzt erscheint, sondern auch kugelige Hohlformen mit allen möglichen Übergängen zu ersteren darbietet, welche konzentrisch-schalig, gekammert, einer aufgeblühten Rose gleichend aufs täuschendste die Lithophysen der jüngeren sauren Eruptivgesteine nachahmen (wie sie Iddings in hervorragender Schönheit am Obsidian Cliff im Yellowstone Park auffand). Quer zur fluidalen Streckung durchziehen hier und da das Gestein klaffende Spalten, oder es greift eine typisch brecciöse Struktur Platz. Tuffbrocken bilden lokal häufige Einschlüsse. In letzteren und den Breccien hat eine reichliche Turmalinbildung stattgehabt, eine für Effusivgesteine aufsergewöhnliche Erscheinung. Beide Porphyrvarietäten sind mehr oder minder deutlich in Säulen abgesondert, besonders die an Krystallen reiche Varietät. Eine Analyse der letzteren ergab folgendes Resultat:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	H_2O	P_2O_5	K_2O	Na_2O	D.
74,66	11,49	2,02	0,08	0,44	0,10	0,74	0,07	8,68	1,69	2,598

(Abhdl. d. Gr. hess. geol. L. A. Bd. II. Heft 1. 1—52. Mit 10 Tafeln.) Sauer.

O. Nordenskjöld, *Chemische Untersuchung des Ljungbymeteoriten.* Bei Lundsgården im östl. Kirchspiel Ljungby auf Schonen am 3. April 1889 gefallen, jetzt im Reichsmuseum in Stockholm aufbewahrt, bietet dieser Meteorit weder makroskopisch, noch mikroskopisch etwas Abweichendes vom Aussehen der gewöhnlichen Chondriten dar. Er ist von einer matten schwarzen Schmelzkruste umrindet; in der grauen Silikatmasse führt er Körner von Troilit. Die D. ergab sich zu 3,59—3,64. Die Bauschanalyse lieferte folgende Werte für:

	Fe	Ni	Co	Cu	FeO	Al_2O_3	NiO	CaO
1.	14,46	1,91	0,02	0,04	13,18	2,70	0,05	1,40
2.	83,67	16,24	0,17	0,34	—	—	—	—
3.	—	—	—	—	9,09	6,95	—	2,93

	MgO	K_2O	Na_2O	SiO_2	Cr_2O_3	C	S
1.	23,79	0,43	1,42	36,97	0,59	0,02	2,38
2.	—	—	—	—	P. in W. l.		Glühverl.
3.	21,22	0,54	3,32	56,77	0,10	0,10	0,40.

Der mit $HgCl_2$ l. Anteil bestand, nach Abzug geringer Mengen von SiO_2 und MgO, die zu dem in HCl l. Anteile (3) hinzugerechnet wurden, aus 2. Anteil 3 ist abzügl. Schwefel- und Phosphoreisen wiedergegeben und wie 2 auf 100 berechnet. Aus der Analyse folgt die mineralogische Zus.: Nickeleisen 11,76%; Olivin 40,98%; Bronzit 38,86%; Troilit 6,55%; Phosphoreisen 0,55%; Chromeisen 0,87%; Glühverl., Kohlenstoff und l. Salze 0,52%. (MJa. 1892. I. 138—40.) SAUER.

O. W. Huntington, *Ein neues Meteoreisen von Stutsman Cty. (Nord-Dacota).* Das etwa 4 kg schwere Eisen ist äufserst geschmeidig, fast wie Blei, die Ätzlinien sind sehr fein, gleich denen von Lagrange u. Obernkirchen, die Zus. des Eisens ergab:

Fe = 90,24; Ni = 9,75; P = 0,05; Cu = Sp.

(Proc. Am. Ac. Arts and Sc. **25**. 229—32; MJa. 1892. I. 266. Ref. COHEN.) SAUER.

O. W. Huntington, *Die prähistorischen und Kiowa-Cty.-Pallasite.* Die dunklen Zonen, welche der Olivin in der Nähe der Oberfläche und längs eines im Innern des Meteoriten verlaufenden Sprunges zeigt, sind nicht innige Gemenge von Olivin und Troilit, sondern Produkte der Schmelzung beider Mineralien, wie man sie auch künstlich unter Luftabschluſs erzeugen kann. Nickeleisen dringt zum Teil in den Olivin ein, was sonst in Palassiten nicht beobachtet wird. Besonders charakteristisch aber ist für die Kiowapallasite der Reichtum an Chromit, der, wohl durch Beimengung von Nickeleisen, magnetisch ist. — Die prähistorischen Pallasite aus den Turner Grabhügeln sind dem echten Pallasit täuschend ähnlich. (Proc. Am. Ac. Arts and Sc. **26**. 1—12. — MJa. 1892. I. 266—67. Ref. COHEN.) SAUER.

Analytische Chemie.

C. Grebe, *Über Azofarbenspektra.* Als brauchbarstes Lösungsmittel für die spektroskopische Unters. ergab sich durchgehends konz. Schwefelsäure; Alkohol- und Wasserlsgg. geben Absorptionsstreifen, die weiter nach blau liegen, aber breiter und unschärfer sind. Zur Unters. gelangten über hundert Farbstoffe, und zwar die Azosalze von Anilin u. Phenolen, Anilinen, Naphtolen, Naphtylaminen, von Amidoazobenzol und Naphtolen, Amidoazotoluol u. Naphtolen, Amidoazobenzolsulfosäuren kombiniert mit Naphtolen etc. Die wichtigsten Resultate waren:

1. Die Absorptionsstreifen wandern bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Azofarben vom Violett nach Rot. — 2. Hydroxyl und Amid bewirken bei ihrem Eintritte Verschiebungen in demselben Sinne, und zwar bestätigt die Stellung dieser Substituenten einen durchaus regelmäſsigen Einfluſs auf die Lage der Streifen; ist z. B. das Hydroxyl im Naphtalinrest substituiert, so absorbieren die α-Körper ausnahmslos nur einen nahezu gleichen Betrag von ca. 20 $\mu\mu$ weiter nach Rot, wie die isomeren β-Verbb. — 3. Die Sulfogruppe bewirkt bei ihrem Eintritte in den Naphtalinrest eine Verschiebung im umgekehrten Sinne, deren Gröſse nahezu konstant 40 $\mu\mu$ beträgt; gleichzeitig tritt die Zweistreifung deutlicher und klarer hervor. (ZP. **10**. 673 bis 98. 23/12. 92. Technol. Lab. Berlin.) NERNST.

W. N. Hartley, *Methoden zur Beobachtung der Spektra leichtflüchtiger Metalle und ihrer Salze und zur Trennung ihrer Spektra von denen der alkalischen Erden.* Um lang anhaltende Flammenfärbungen für spektroskopische Unterss. zu erhalten, führt man die Salze in Fluosilikate, Borate oder Silikate über. Diese Verbb. werden weniger leicht zersetzt und sind schwerer flüchtig als die Chloride, Sulfate etc. Perlen der Salze am Platindraht geben sehr lange anhaltende Spektren. Auch um die Verdeckung der Spektren der Alkalimetalle durch die Spektren gleichzeitig anwesender Erdmetalle zu verhindern, ist die Überführung des Materials in Fluosilikate, Borate und Silikate von Vorteil, da dabei die Spektren der Erdmetalle nicht zum Vorschein

kommen. Will man auch letztere beobachten, so wendet man Borate an, untersucht zuerst die Spektren der Alkalien und leitet dann HCl-Gas in die Flamme, wobei die Spektren der Erdmetalle scharf hervortreten, ohne durch die schwachen Streifen, die vom Bor herrühren, gestört zu werden. (LChS. [1/12.* 92.]; ChN. **66**. 313. 23/12. 92.)

BODLÄNDER.

Hill Sloane Warwick, *Die Elektrolyse ameisensaurer Salze.* Die aus einer Lsg. der ameisensauren Salze in der Zeiteinheit elektrolytisch abgeschiedene Menge *Kupfer*, *Kadmium* u. *Zink* war proportional der Konzentration der Lsg.; die Menge der freien Ameisensäure beeinflufste das Ergebnis nicht wesentlich. Bei Vermehrung des Abstandes der Elektroden verminderte sich die Menge des abgeschiedenen Metalls, aber das Verhältnis der Annahme zur Entfernung verringerte sich, wenn der Abstand zwischen den Elektroden zunahm. Temperaturerhöhung bewirkte eine Zunahme des abgeschiedenen Metalls. Die Zunahme war in neutralen und sauren Kupferlsgg. bei 80° am gröfsten und in sauren Kadmiumlsgg. bei 60°. In sauren Zinklsgg. dagegen verminderte sich die Menge des abgeschiedenen Metalls bei Temperaturerhöhung, und bei 80° setzte sich gar kein Zink ab. In neutralen Lsgg. von Kadmium und Zink konnten keine zusammenhängenden festhaftenden Abscheidungen erhalten werden. In sauren Lsgg. schied sich Kupfer und Kadmium vollständig und zusammenhängend ab. Zink schlug sich vollständig aber schwammig nieder. *Blei* wurde in neutralen und sauren Lsgg. hauptsächlich am negativen Pol abgeschieden, *Mangan* an beiden Polen, aber durch die Ggw. von freier Säure konnte die Abscheidung als Superoxyd auf Spuren reduziert werden. Es gelang eine vollständige *Trennung* des Kupfers vom Zink, Kobalt und Nickel herbeizuführen, wenn die Lsgg. sauer, und die Ströme nicht zu stark waren. Um Kadmium vollständig vom Mangan zu trennen, müssen starke Ströme und bestimmte Konzentrationen und Säuremengen angewandt werden. Auch die Trennung des Kadmiums vom Zink gelang bei Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen. Es gelang nicht, befriedigende Ergebnisse bei der Trennung des Kupfers vom Eisen und Kadmium zu erhalten; im ersteren Falle, weil ein Nd. von Eisenoxyd der Kathode fest anhaftete, im letzteren, weil das Kadmium vollständig mit dem Kupfer ausgeschieden wurde. Auch gelang es nicht, Kadmium oder Zink vollständig von Eisen, Kobalt und Nickel zu trennen. (Proc. of the Am. Philos. Soc. **31**. Nr. 36; ChN. **66**. 255—56. 265—67. 274—75. 286—87. 310—11 und 323—24.)

BODLÄNDER.

Maximilian Ripper, *Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung.* Die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine nach der Destillationsmethode von HAAS (Überführung von SO_2 durch Dest. in eine wss. Jod-, Chlor- oder Bromlsg. und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als $BaSO_4$) gestattet nicht, eine gröfsere Reihe von Bestimmungen gleichzeitig vorzunehmen. Eine vom Vf. an der WARTHA'schen Methode, nach welcher die schweflige Säure im Destillat jodometrisch bestimmt wird, vorgenommene wesentliche Modifikation führte nun zu Zahlen, welche sowohl untereinander, als auch mit den nach der HAAS'schen Methode gewonnenen Zahlen vollkommen übereinstimmen. — Ausführung:

50 ccm Wein werden in einen mit Wasserstoff gefüllten Destillationsapparat (ca. 250—300 ccm fassendes, bis zum Hals in ein Glycerinbad tauchendes Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Kork, einer Röhre zum Wasserstoffentwicklungsapparat und einer Röhre zum vorgelegten ca. 100 ccm haltenden Kölbchen) gebracht u. mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 3) versetzt; hierauf wird im Glycerinbad bei 80—85° $^3/_4$ Stde. lang ein Wasserstoffstrom durchgeleitet. Die entweichende schweflige Säure wird in ein vorgelegtes Kölbchen mit 20 ccm Normal-KOH geleitet, das Destillat mit 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) versetzt u. mit $^1/_{50}$-Normal-Jodlsg. titriert. Als Indikator dient Stärkelsg. — 1 ccm einer $^1/_{50}$-Normal-Jodlsg. = 0,000 638 g SO_2. — Stärke des

Wasserstoffstroms = 3 Blasen in 2 Sekunden. — Besondere Verss. zeigten, daſs die Ggw. freier Schwefelsäure und sauren schwefelsauren Kalis keinen ungünstigen Einfluſs ausübt, und daſs flüchtige, durch Jod oxydable und daher die Titration beeinflussende Weinbestandteile nicht vorhanden sind. Mit dieser Methode wurden bequem 18 Bestimmungen in ca. 4 Stdn. ausgeführt, jedoch kann dieselbe nicht als wirklich expeditiv bezeichnet werden, da dieselbe einen ziemlich groſsen Aufwand an Apparaten erfordert.

Weitere Versuche zeigten nun, daſs sich die schweflige Säure direkt im Wein titrieren läſst, und stöſst man hierbei nur bei Rotweinen wegen der Erkennung des Farbenumschlages auf Schwierigkeiten; im letzteren Falle wird man daher besser die Destillationsmethode wählen. Da nach den Unterss. des Vfs. in geschwefelten Weinen die schweflige Säure teils als freie, teils als aldehydschweflige Säure vorhanden ist, so gliedern sich die Bestimmungen in eine solche der freien, schwefligen Säure, eine solche der gesamtschwefligen Säure und jene der aldehydschwefligen Säure.

Bestimmung der freien schwefligen Säure. Man leitet 10 Minuten lang einen CO_2-Strom in ein Kölbchen (ca. 100 ccm), läſst dann mittels Pipette 50 ccm Wein in das Kölbchen einflieſsen, setzt dann 5 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelsg. zu und läſst dann ziemlich rasch die $^1/_{50}$-Normal-Jodlsg. unter Umschwenken zutröpfeln, bis die Blaufärbung der Jodstärke nach 4—5-maligem Umschwenken bestehen bleibt u. selbst dann noch einige Zeit anhält. Bei Übertitration ist ein Zurücktitrieren mit Thiosulfatlsg. nicht statthaft, und muſs dann eine neue Bestimmung vorgenommen werden. Die Anzahl Kubikzentimeter Jodlsg. ergiebt die Menge freier schwefliger Säure.

Bestimmung der gesamten schwefligen Säure. Es werden in ein Kölbchen (ca. 200 ccm) 25 ccm Kalilauge (ca. 56 g KOH in 1 l enthaltend) gebracht u. dann 50 ccm Wein so zufliefsen gelassen, daſs die Pipettenspitze in die Kalilauge eintaucht. Man läſst nun die Kalilauge ca. 10—15 Min. einwirken, setzt dann 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelsg. zu und titriert mittels Jodlsg. wie oben.

Bestimmung der aldehydschwefligen Säure. Die Menge SO_2, welche als aldehydschweflige Säure vorhanden ist, ergiebt sich aus der Differenz der freien und gesamtschwefligen Säure. — Der hohe Gehalt an schwefliger Säure, den man in sehr alten, wiederholt geschwefelten Weinen findet, ergiebt sich aus der stetig fortschreitenden Bildung der relativ sehr beständigen aldehydschwefligen Säure. — Belegzahlen: In 100 ccm verschiedener Weinsorten wurden gefunden: a. nach der Haas'schen Methode, b. nach der Methode des Vfs.: 1. Niederolmer 1887, a. 0,004 196 g; — b. 0,004 26 g. — 2. Vondersheimer 1887, a. 0,013 93 g; — b. 0,014 35 g. — 3. Geisenheimer 1888, a. 0,006 17 g; — b. 0,006 17 g etc. — Ferner ergaben sich z. B. in 100 ccm Geisenheimer 1888: 0,0273 g freies oder an Alkalien gebundenes SO_2; 0,0334 g gesamtschweflige Säure und 0,0061 g aldehydschweflige Säure etc. — Eine nähere Prüfung der Haas'schen Methode ergab, daſs die Reinigung des Bariumsulfats mit Salzsäure zu bedeutenden Fehlern Anlaſs giebt, daſs aber folgendes Reinigungsverfahren mit Bromwasser und Salzsäure zu sehr genauen Bestimmungen führt. Es wird hierbei der geglühte Nd. im Platintiegel mit so viel schwefelsäure- u. rückstandfreiem Bromwasser versetzt, bis die Fl. stark gelb ist. Hierauf wird auf dem Wasserbade das Brom verjagt, 1—2 Tropfen Salzsäure zugesetzt, noch einige Zeit damit erwärmt und nun erst nach Fresenius verfahren. (Jpr. [2.] **46**. 428—73. 17/11. 92. Wiesbaden. Schmitt's Lab.) Wachter.

H. Thoms, *Über den Nachweis von Jod in organischen Verbindungen.* Werden jodhaltige organische Körper mit konz. Schwefelsäure erwärmt, so zersetzen sie sich unter Ausstoſsung violetter Joddämpfe. Auch für anorganische Körper ist nach Vf. diese Methode des Jodnachweises anwendbar. Sind jodsaure Salze vorhanden, so

mufs man zuerst mit etwas Zinkstaub reduzieren und dann erst die Schwefelsäure zusetzen. (PCH. **34**. 10.) MUHLERT.

Imhoff, *Nachweis der Fälschung des Essigs durch Mineralsäuren.* Die längst bekannten Rkk. mit Methylviolett werden empfohlen. (RFa. **6**. 49.) HEFELMANN.

Er. Barillot, *Bestimmung der Verunreinigungen im Holzgeists.* Die Methode hat folgende Grundlage: Wenn man 20 ccm Chlf. mit einem Gemische aus 10 ccm Methylalkohol, 15 ccm Natriumdisulfit, D. 1,325, und 5 ccm W. schüttelt, so scheiden sich beide nicht mischbare Fll. so ab, dafs die Chloroformschicht ihr Volum behält, wenn der Methylalkohol nicht andere Verunreinigungen als Aceton enthält. Enthält derselbe Verunreinigungen (Benzole, Methylol, Diallyl etc.), so vermehrt sich die Chloroformschicht proportional mit deren Menge. Die Unters. der Chloroformschicht läfst dann die Natur der Verunreinigungen erkennen. Vf. hat nach dieser Methode und mit Hilfe eines für diesen Zweck konstruierten Apparates eine Anzahl von Handelsprodukten untersucht. (Cr. **115**. 1315—17. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

E. Pflüger, *Über die quantitative Analyse des Glykogens.* KÜLZ giebt an, dafs bei der Bestimmung des Glykogens nach der Fällung des Eiweifs mit HCl und Kaliumquecksilberjodid die letzten Anteile des Eiweifsniederschlages sich nicht abscheiden, sondern als eine Trübung suspendiert bleiben, die man „meist" dadurch beseitigen kann, dafs man die salzsaure Fl. mit Natron- oder Kalkhydrat annähernd neutralisiert und dann wieder mit HCl versetzt. Um diesen von KÜLZ nicht immer bewältigten Übelstand zu beseitigen, versetzt Vf., sobald die Trübung eintritt, die Fl. mit 2 Vol. 96—98%igem A. und läfst sie stehen, bis der Nd. sich völlig klar abgesetzt hat. Dann wird der A. abgehoben, bezw. die Fl. filtriert. Den Nd. l. man in einer 2%igen Kalilauge, neutralisiert mit HCl und fällt von neuem mit dem BRÜCKE'schen Reagens, wobei die störende milchige Trübung nicht mehr eintritt. Der die Trübung verursachende Körper ist offenbar in A. l. u. wahrscheinlich kein eigentlicher Eiweifskörper. (PAr. **53**. 491—92. Physiol. Lab. Bonn.) PROSKAUER.

Louis Delaye, *Zur Analyse der Butter.* Zur *Wasserbestimmung in der Butter* schlägt Vf. folgende beiden Wege ein: 1. Man trocknet die Butter 6—7 Stunden im tarierten Porzellantiegel unter zeitweiligem Umschwenken bei 100°. — 2. 10 g Butter wägt man in eine tarierte Berliner Schale, in der sich eine getrocknete Papierspirale befindet, und trocknet bei 100°. Die geschmolzene Butter wird vom Fitrierpapier aufgesogen und trocknet auf diese Weise ungemein rasch. — Zur Bestimmung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl beschreibt Vf. ein Verf., das bis ins kleinste Detail der Modifikation von R. SENDTNER, bezw. NILSON gleicht. Am Schlusse warnt Vf. davor, allein auf Grund einer abnorm niedrigen REICHERT-MEISSL'sche Zahl eine Butter als verfälscht zu beanstanden. (RFa. **6**. 63—65. Liége. Engl. Hospital.) HEFELMANN.

Ruffin, *Beitrag zur chemischen Analyse des Pfeffers. Nachweis der Fälschung desselben durch Manigettapfeffer.* Zum Nachweis des Manigettapfeffers schlägt Vf. folgenden Gang vor: Bestimmung: des Asche, des alkoh. Extraktes, des Rückstandes nach Behandlung mit 1 : 100 verd. H_2SO_4 in der völlig wasserfreien Probe. 1. *Asche* aus 10 g. — 2. *Alkoholisches Extrakt.* Man mischt 10 g Trockensubstanz mit 3 g ausgewaschenem Seesand und erschöpft mit 90%igem A, — 3. *Rückstand.* 1 g wird in einem kleinen Kolben mit 100 ccm 1 : 100 verd. H_2SO_4 1 Stunde lang ausgekocht, der Rückstand auf tariertem Filter mit W. ausgewaschen und gewogen. — Nach diesem Verf. wurden folgende Resultate erhalten:

	Manigettapulver	Schwarzer Pfeffer
Asche	3,06 %	4,935%
Alkoh. Extrakt	19,02 %	7,805%
Rückstand nach der Säurebehandlung .	0,692%	0,323%.

Auch die Fabri'sche $FeCl_3$-Rk. zur Erkennung der Manigetta erwies sich als brauchbar: Schüttelt man 5 g Pfeffer mit einer Mischung von 10 g 90%igem A. u. 5 g Ä., so entsteht auf Zusatz von 1 Tropfen $FeCl_3$-Lsg. von 30° Bé. Kein Farbenwechsel, wenn der Pfeffer rein ist, bei Ggw. von Manigetta entsteht eine deutlich bräunlichgrüne Färbung. (RFa. **6**. 62—63. Tourcoing. (Frankr.).) Hefelmann.

Dvorkovitch, *Analysen verschiedener Sorten von chinesischem Thee.* (RFa. **6**. 65—68. — C. **91**. II. 505.) Hefelmann.

Maljean, *Analyse von grünem Neucaledonischen Kaffee.* Die grüngelblichen Bohnen sind im Mittel 10 mm lang und 7 mm breit; das mittlere Gewicht von 100 Bohnen beträgt 15 g. Die Zus. des Neucaledonischen Kaffees wird mit derjenigen des in der französischen Armee eingeführten Rio-Kaffees verglichen:

Kaffee von:	Wasser	Fett	Caffeïn	Asche
Neucaledonien	10,584%	9,760%	0,300%	3,410%
Rio	10,416%	10,210%	0,982%	3,470%.

Die Aschen beider Kaffeesorten sind wie folgt zus.:

Kaffee von:	l. Asche	unl. Asche	NaCl	Alkalinität als Na_2O	SiO_2
Neucaledonien	79,22%	20,78%	2,59%	13,40%	2,20%
Rio	78,20%	21,80%	3,20%	10,80%	2,00%.

(RFa. **6**. 68—69.) Hefelmann.

Technische Chemie.

C. A. Hering, *Die Gewinnung des Antimons auf nassem Wege.* Im allgemeinen geschieht die Darst. des Sb aus seinen Erzen auf feurigem Wege, und nur lokale Verhältnisse können die Sb-Gewinnung auf nassem Wege vorteilhafter gestalten. Vf. giebt eine Übersicht über alle Vorschläge der Sb-Gewinnung auf letztere Art. — 1. R. F. Smith (EP. 26/2. 1871) trägt fein gepulverte Sb-Erze in h. HCl enthaltende irdene Töpfe ein, zieht die erhaltene $SbCl_3$-Lsg. ab und fällt das Sb durch Zn oder Fe. Der gewaschene Sb-Nd. wird getrocknet und in Tiegeln unter Kohlenstaubdecke eingeschmolzen. Bei diesem leicht ausführbaren Verf. werden sehr lästige u. giftige Gase entwickelt. — 2. Unabhängig von Smith schlug Vf. 1878 vor, arme Schwefelantimon enthaltende Erze durch HCl zu extrahieren und die $SbCl_3$-Lsg. auf einem der folgenden Wege zu fällen: a. mit W., wobei Sb als Algarotpulver erhalten wird; b. mit Zn, Fe u. dgl. als Sb; c. mittels Elektrizität und d. mit H_2S als Sb_2S_3. Das Verf. Vfs. teilt die Übelstände der Smith'schen Methode hinsichtlich der Entw. giftiger Gase. — 3. Das Verf. von J. Hargreaves und Th. Robinson (EP. 1881 Nr. 1584) ist völlig identisch mit demjenigen von Smith. — 4. F. M. Lyte (DRP. 22131 vom Jahre 1883) röstet Sb-haltige Pb-, Ag- und Cu-Erze chlorierend, wobei Sb als $SbCl_3$ verflüchtigt, mittels einer Salzlsg. kondensiert und aus der Lsg. durch Zn und Fe metallisch gefällt wird. Das Verf. erfordert kostspielige Kondensationsvorrichtungen und ist kaum zur Verarbeitung Sb-armer Erze im Grofsen geeignet. — 5. J. Simpson und Ew. Parnell (DRP. Nr. 33097. 30/12. 1884) extrahieren arme Schwefelantimonerze in feingepulvertem Zustande mit wss. Alkali- oder Erdalkalisulfidlsg. und fällen das Schwefelantimon aus der Sulfosalzlsg. wieder durch HCl. Auf ähnlichem Prinzip beruht das Verf. von A. W. Warwick (EP. 8415. 15/5. 1891) sowie das Verfahren von Borchers, welcher indes das sulfantimonsaure Salz elektrolysiert:

Rk. an der Kathode: $Sb_2S_3 + 3Na_2S + 6H = Sb_2 + 6NaHS$;
Rk. an der Anode: $6NaHS + 3O = 3H_2O + 3Na_2S$.

Die Lsg. erfolgt unter Zusatz von 3% NaCl, das zur Klärung, Abscheidung von gel. FeS u. bei der Elektrolyse zur Verringerung des Widerstandes dient. Auch dieses Verf. ist nach Ansicht Vfs. zu teuer, zumal das gefällte Metall noch umgeschmolzen und raffiniert werden muſs. — 7. Bei dem Verf. von SANDERSON (DRP. 54 219. 24/2. 1890) bezweckt man, das Au im Sb durch Elektrolyse einer $SbCl_3$-NaCl-Lsg. zu gewinnen, wobei die Au-haltigen Sb-Platten als Kathode dienen. Sb wird gel. und an der Kathode wieder niedergeschlagen, während Au zu Boden fällt. Das Sb muſs auch bei diesem Verf. umgeschmolzen werden, wodurch das Verf. zu kostspielig wird. — 8. Bei dem KÖPP'schen elektrolytischen Prozeſs werden die Erze in Fe^{III}-Salzen unter Zusatz von Haloidsalzen und etwas freier HCl gel.:

$$4FeCl_3 + Sb_2S_3 = 4FeCl_2 + Sb_2Cl_4 + S_3.$$

Die vom S abfiltrierte Fl. wird elektrolysiert, wobei sich Sb am —Pol abscheidet, während am +Pol $FeCl_2$ wieder zu $FeCl_3$ oxydiert, d. h. regeneriert wird. Die Anoden- und Kathodenplatten bestehen aus Pb; das Bad wird bei 50° in stetiger Zirkulation erhalten. Möglichst kompakt gewinnt man das Sb nur bei einem Strom von 50 Ampère pro Quadratmeter Kathodenplatte. Lästige Gasentwicklung tritt bei diesem Prozeſs nicht auf, dagegen muſs das Sb vermutlich umgeschmolzen werden. KÖPP's Verf. dürfte am meisten Ansichten bieten. (D. **286**. 287—88. Dresden.) HEFELM.

Herrenschmidt, *Verarbeitung von Kobalterzen.* In den chemischen Fabriken von Malétra zu Rouen wird ein tasmanisches Kobalterz verarbeitet, welches wesentlich aus Asbolan besteht und 18% MnO, 3% CoO, 1,25% NiO, 8% SiO_2, 30% Fe_2O_3, 5% Al_2O_3, 1% CaO, 1% MgO und 32,75% Glühverlust enthält. Durch Behandlung mit Eisenvitriol erhält man eine Lsg. der Sulfate von Kobalt, Nickel und Mangan, während Eisenoxyd ausfällt. Der Rückstand wird durch Glühen in Colcothar verwandelt. Durch Natriumsulfid (erhalten aus Sodarückständen und Natriumsulfat) werden Kobalt u. Nickel vollständig, Mangan teilweise als Sulfide gefällt. Der Nd. giebt bei Behandlung mit Eisenchloridlsg. das Mangan ab, und es bleibt ziemlich reines Kobalt- und Nickelsulfid, die zur Überführung in Sulfate vorsichtig geröstet werden. Man führt die Sulfate durch Behandlung mit Calciumchlorid in Chlorüre über, preſst den Gips ab und trennt die Lsg. der Chlorüre in zwei Teile. Aus dem einen Teil fällt man durch Kalk die Oxyde, verteilt dieselben in W. und führt sie durch Einleiten von Chlor in Oxyde über. Wenn man die Oxyde in den Rest der Lsg. der Chlorüre einträgt, verdrängt das Nickeloxyd das Kobalt aus der Lsg., indem es als Chlorür gelöst wird, und das Kobalt als Oxyd ausfällt. Man behandelt die Oxyde so lange mit neuen Mengen Chlorürlsg., bis alles Nickeloxyd in Lsg. gegangen ist, und erhält so reines Kobaltoxyd und eine Lsg. von Nickelchlorür, aus der das Oxydul durch Kalk gefällt wird. Die bei dem Prozeſs erhaltene Lsg. von Manganchlorür wird durch Kalk gefällt und der Nd. dem Weldonschlamm zugefügt, der in der Fabrik, die hauptsächlich LEBLANC-Soda fabriziert, verwendet wird. Zur Herstellung der einzelnen Chemikalien werden meist Abfallprodukte der Sodafabrikation verwandt. (Msc. **6**. Mai 1892; BHZ. **51**. 464—65. 23/12. 92.) BODL.

Auerbach, *Kupfersteinbessemern auf der Kupferhütte zu Bogoslowsk im Ural.* Der Rohstein mit 20% Cu wird im Bessemerapparat in zwei Touren, zuerst auf Weiſsstein mit 64% Cu u. dann auf Schwarzkupfer mit 96% Cu verarbeitet. Wenn man in einer Tour arbeitet, so tritt gegen Ende zu starke Temperaturerniedrigung ein, weil nicht mehr durch Oxydation von S und Fe Wärme gebildet wird; man erleidet beträchtliche Kupferverluste u. erhält ein schwammiges, schlecht zu raffinierendes Schwarzkupfer. Auch kann man beim Arbeiten in zwei Touren die zuerst fallenden armen Schlacken von den reichen des zweiten Prozesses trennen. Die erste Operation geht glatt von statten und ist beendet, wenn die aus dem Birnenhalse

austretende Flamme klein und grün geworden ist (nach 25—30 Min.). Schwieriger ist die zweite Operation der Bereitung von Schwarzkupfer aus dem Weifsstein. Dabei mufs von Zeit zu Zeit Kohle in die Birne geworfen werden, um das Erstarren des Steins zu verhindern, weil der verbrennende Schwefel nur wenig Wärme liefert. Die Schlacke enthält 5—6% Cu. — Zur Auskleidung der Birne ist kein feuerfester Thon nötig, sondern es genügt gewöhnlicher Thon, da derselbe nicht stärker angegriffen wird als der feuerfeste. Die Chargen werden so bemessen, dafs die Trennung von Stein oder Kupfer von der Schlacke etwas oberhalb der zur Windführung dienenden Düsen stattfindet. Die Düsen haben eine Neigung von 45°. (Ann. d. min. 1892. 291—301; BHZ. **51**. 462—63. 23/12. 92.) BODLÄNDER.

Patente.

Société Anonyme des Matiéres Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Darstellung von Chinin und Homologen desselben aus Cupreïn.* Man erhitzt in einem Autoklaven eine Lösung von 3,10 kg Cupreïn und 0,25 kg Natrium in 30 kg Methylalkohol unter Hinzufügung von 1 kg Methylbromid 10 Stdn. hindurch auf 120—130°. Hierauf destilliert man den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge, welche das noch unveränderte Cupreïn löst, und zieht aus dem trockenen Rückstand das Chinin mittels Ä. aus. Das Methylbromid kann auch durch Methylchlorid, Methyljodid, Methylnitrat oder Methylsulfat ersetzt werden. Werden im obigen Beispiele an Stelle des Methylbromids-, -jodids etc. die entsprechenden Äthyl- und Propylverbindungen verwendet, so erhält man das Äthylcupreïn (Chinäthylin), bezw. Propylcupreïn (Chinopropylin), ersteres schm. bei 160°, letzteres bei 164°. Alle diese Äther des Cupreïns haben die charakteristische Eigenschaft, in verdünnter schwefelsaurer Lösung eine prächtige blaue Fluoreszenz zu zeigen. (Pbl. **13**. 983. DRP. 64 832. 5/5. 91.)

Ch. Heinzerling, Frankfurt a/M., *Gewinnung von Zink auf nassem Wege.* Die Zinkoxyd im freien Zustande enthaltenden Materialien werden mit konz. Chlormagnesiumlauge in geschlossenen Gefäfsen bei 2—3 Atmosphären Druck einige Zeit gekocht, worauf dann die geklärte Lauge elektrolysiert wird. Nach beendeter Zinkausfällung wird die Chlormagnesiumlauge, nachdem etwa vorhandenes Magnesiumoxychlorid durch Zus. von Salzsäure gel. ist, wiederum zur Zinkextraktion verwendet. Die Extraktionsrückstände können auf Eisen weiter verarbeitet werden. (Pbl. **13**. 968. DRP. 64 435. 30/3. 92.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Amidonaphtolmonosulfosäuren.* Werden die beim Verschmelzen von β-Naphtoldisulfosäuren R und G mit Kali entstehenden Dioxynaphtalinmonosulfosäuren (2.3.6) und (2.6.8) mit Ammoniak unter Druck behandelt, so entstehen zwei Amidonaphtolmonosulfosäuren.

Die aus der G-Säure erhaltene Amidonaphtolmonosulfosäure ist identisch mit derjenigen, welche beim Verschmelzen von β-Naphtylamindisulfosäure G mit Alkali nach dem Verfahren des Patentes Nr. 53076 entsteht, während die aus der R-Säure dargestellte Amidonaphtolmonosulfosäure isomer ist mit der nach dem Verfahren des genannten Patentes aus dieser Säure erhaltenen. (Pbl. **13**. 638. DRP. 62 964. 21/12. 90.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung einer Amidonaphtolmonosulfosäure.* Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 62 964 läfst sich auch diejenige Dioxynaphtalinsulfosäure, welche beim Verschmelzen der β-Naphtol-δ-disulfosäure des Patentes Nr. 44 079 mit Alkali entsteht, beim Erhitzen mit 30%igem Ammoniak auf 120—150° in eine Amidonaphtolmonosulfosäure überführen. Dieselbe scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch auf Zusatz von Salzsäure krystallinisch ab. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Mit Eisenchlorid entsteht in der Lsg.

eine dunkel-schwarzgrüne Färbung. Die Säure liefert eine schwerlösliche Diazoverbindung und läfst sich ihrerseits in alkalischer wie auch in saurer Lsg. mit Diazokörpern zu Farbstoffen vereinigen. (Pbl. **13**. 709. DRP. 63 956. 26/6. 91. — Zus.-Pat. zu 62 964. 21/12. 90.; vorstehend.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. Hessen, *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* Wendet man bei dem Verf. des Hauptpatentes an Stelle von Dimethyl-m-amidokresol das Diäthyl-m-amidokresol an, so entstehen ebenfalls blaue, basische Farbstoffe, deren Nuancen und Eigenschaften im wesentlichen mit denen der im Hauptpatente beschriebenen Produkte übereinstimmen.

Das Diäthyl-m-amidokresol wird erhalten durch Diazotieren von m-Amidodiäthyl-o-toluidin und Zers. der entstandenen Diazoverb. durch W. (Pbl. **13**. 656. DRP. 63 238. 19/10. 90. — Zus.-Pat. zu 62 367. 27/8. 90.; C. **92**. II. 384.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von blauvioletten Farbstoffen der Rosanilinreihe.* In dem in der Patentschrift Nr. 62 539 beschriebenen Verf. kann an Stelle des dort genannten Tetramethyldiamidobenzophenons auch das Tetraäthyldiamidobenzophenon angewendet werden. Desgleichen können aufser den dort anfgeführten ätherifizierten Oxybasen auch die Ä. des von PHILIPP (Journ. pr. Ch. **34**. 70) beschriebenen m-Oxyphenyl-o-tolylamins mit den genannten, beiden Ketonen zu basischen Farbstoffen kondensiert werden.

Die Darst. dieser neuen ätherifizierten Oxybasen geschieht genau nach der im Hauptpatent gegebenen Vorschrift; man erhält sie in Form dicker, brauner Öle. Die mittels derselben nach dem Hauptpatent hergestellten Farbstoffe, sowie die daraus erhaltenen Sulfosäuren stimmen in ihrem Verhalten und ihren wesentlichen Eigenschaften mit den im genannten Patent beschriebenen überein. (Pbl. **13**. 656. DRP. 63 260. 29/9. 91. — Zus.-Pat. zu 62 539. 18/6. 91.; C. **92**. II. 432.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von blauvioletten Farbstoffen der Rosanilinreihe.* Die in den Patentschriften Nr. 62 539 und Nr. 63 260 beschriebenen Farbstoffe aus Tetramethyldiamidobenzophenon kann man auch in der Weise darstellen, dafs man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit den dort genannten ätherifizierten Oxybasen zu Leukoverb. vereinigt, welche beim Oxydieren die oben erwähnten Farbstoffe liefern. Die Sulfurierung derselben kann im vorliegenden Falle in der Weise geschehen, dafs man die Leukoverbb. sulfuriert und die so erhaltenen Leukosulfosäuren der Oxydation unterwirft. (Pbl. **13**. 743. DRP. 64 217. 25/12. 91. — II. Zus.-Pat. zu 62 539. 18/6. 91.; **92**. II. 432. u. I. Zus.-Pat. zu 63 260v orstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe für Druck und Färberei.* Ersetzt man in dem durch Patent Nr. 60 440 geschützten Verfahren das an zweiter Stelle verwendete α-Naphtylamin durch α-Amido-β-naphtoläther (1.2), so gelangt man zu Farbstoffen, welche, wie diejenigen des genannten Patents zum Färben von mit Chrom vorgebeizter Wolle oder von gewöhnlicher Wolle im sauren Bade und zum Drucken geeignet sind.

Die Kuppelung mit dem α-Amido-β-naphtoläther erfolgt in essigsaurer Lsg. bei mehrstündigem Erwärmen auf 50°; im übrigen geschieht die Darst. wie in obigem Patent beschrieben.

Als Komponenten dienen die Sulfo- und Carbonsäuren von α- und β-Naphtol; die so erhaltenen Farbstoffe erzeugen grünblaue bis blauschwarze Nuancen. (Pbl. **13**. 656. DRP. 63 274. 25/2. 91. — V. Zus.-Pat. zu 51 504. 28/3. 89.; C. **90**. II. 191. u. IV. Zus.-Pat. zu 62 134.; C. **92**. II. 280.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidophtalsäure.* Ersetzt man in dem Verf. des Patentes Nr. 58 415 die als endständige Komponente dort verwendete $\beta_1\beta_1$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch die beim Verschmelzen der β-Naphtoldisulfosäuren R und G, sowie durch die beim Verschmelzen von α-Naphtoldisulfosäure S entstehenden Dioxynaphtalinmonosulfosäuren, so gelangt man zu Farbstoffen, welche im allgemeinen die gleichen wertvollen Eigenschaften wie die des Hauptpatentes aufweisen.

Aufserdem kann an Stelle des in Mittelstellung befindlichen α-Naphtylamins der α-Amido-β-naphtoläther in das Molekül der im Hauptpatente beschriebenen Farbstoffe eintreten. Diese zeigen dann, aufser ihrem Charakter als Beizenfarbstoffe, die Eigenschaften der direkt ziehenden Tetrazofarbstoffe. Die Nuancen der erhaltenen Produkte bewegen sich zwischen Blauviolett und Grünschwarz. (Pbl. **13**. 657. DRP. 63 304. 28/1. 90. — Zus.-Pat. zu 58 415. 24/5. 89.; C. **92**. I. 47.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen, Elsafs, *Darstellung blauer, grünblauer und graublauer Farbstoffe aus Gallocyanin und wasserfreien Aminen der Fettreihe.* Kondensationsprodukte aus Gallocyanin mit Aminen der Fettreihe in wss. Lsg. sind im Patent Nr. 57 459 beschrieben. Davon verschieden sind die Verbb. von Gallocyanin mit den wasserfreien Aminen. Dieselben bilden sich beim Zusammenrühren der Komponenten bei Wasserbadtemperatur; das erhaltene Produkt stellt nach dem Abdestillieren des nicht in Rk. getretenen Amins eine dunkelbraune M. dar, welche in W. wenig, in w. verd. Säure ll. ist.

Die Farbstoffe sind wahrscheinlich durch Ersatz der Hydroxylgruppen des Gallocyanins durch Aminreste entstanden.

In konz. Schwefelsäure l. sich dieselben mit blauer Farbe, ebenso in Eg.

Die Farbstoffe färben mit Chrom gebeizte Wolle in grünblauen bis graublauen Nuancen. (Pbl. **13**. 907. DRP. 64 387. 19/12. 91.)

L. Casella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Disazofarbstoffen unter Anwendung von Diamidonaphtalin-α-disulfosäure und Diamidonaphtalin-β-disulfosäure.* Während die bis jetzt dargestellten Diamidonaphtalindisulfosäuren nicht mit Diazokörpern reagieren, sind die beiden Isomeren, welche man durch Dinitrierung und Reduktion aus den beiden Naphtalindisulfosäuren α u. β von EBERT u. MERZ erhält, kombinationsfähig.

Man erhält aus denselben durch Einw. von Tetrazoverbb. zunächst Zwischenkörper, welche sich mit einem weiteren Molekül eines Phenols oder Amins, bezw. deren Sulfosäuren zu gelb- und blauroten Disazofarbstoffen vereinigen. (Pbl. **13**. 907. DRP. 64 602. 27/3. 91.)

E. Erdmann u. **H. Erdmann**, Halle a. S., *Darstellung von Sultonsulfosäurefarbstoffen der Malachitgrünreihe.* Durch Kondensation von p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd mit Dimethyl- oder Diäthylanilin erhält man p-Chlor-m-nitroleukomalachitgrün, in welchem sich das Chlor mit Hilfe von schwefligsaurem Alkali durch die Sulfogruppe ersetzen läfst. Durch Reduktion werden die so entstandenen Nitrosulfosäuren in die entsprechenden Amidoverbb. verwandelt, und diese liefern beim Kochen ihrer Diazoverbb. mit W. Oxyleukomalachitgrünsulfosäuren. Die letzteren gehen bei der Einw. wasserentziehender Mittel in anhydridartige Körper, Sultone, über, welche in Form ihrer Sulfosäuren bei der Oxydation wertvolle blaugrüne Farbstoffe liefern.

Die oben genannten Operationen lassen sich auch mit dem p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd selbst vornehmen; derselbe wird dadurch successive in m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfosäure, m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure und m-Oxybenzaldehyd-p-sulfosäure verwandelt. Jedes dieser drei Umwandlungsprodd. läfst sich mit Dimethyl- oder Diäthylanilin kombinieren und liefert dabei Leukomalachitgrünsulfosäuren, die mit den betreffenden Umwandlungsprodukten des p-Chlor-m-nitroleukomalachitgrüns identisch sind. (Pbl. **13**. 959. DRP. 64 736. 8/1. 91.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung beizenfärbender basischer Farbstoffe aus Pyrogallol und Amidobenzophenonderivaten.* In dem Verf. des Hauptpatentes können an Stelle der Amidoderivate des Benzophenons die entsprechenden Thioketone und Ammoniakderivate, die sogen. Auramine, verwendet werden. Die so dargestellten Farbstoffe sind identisch mit den im Hauptpatent, bezw. dessen Zusatz beschriebenen. Die Kondensation der Thioketone mit Pyrogallol geschieht in der für die gewöhnlichen Ketone angegebenen Weise, während sich für die Auramine am besten Salzsäure und Schwefelsäure eignet. (Pbl. **13**. 960. DRP. 64 946. 25/4. 91. — II. Zus.-Pat. zu 58 689. 28/12. 90. — C. **92**. I. 256 u. I. Zus.-Pat. zu 61 326. — C. **92**. I. 920.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung der (1.3) α-Naphtolsulfosäure.* Beim Erhitzen von α-Naphtylamin-ε-disulfosäure (1.3.8) mit W. unter Druck spaltet die-

selbe nicht nur, entsprechend den Angaben der Patentschrift Nr. 62 634 eine Sulfogruppe, sondern auch die Amidogruppe ab, an deren Stelle eine Hydroxylgruppe tritt. Man erhält dabei quantitativ die α-Naphtolsulfosäure (1.3) des Patentes Nr. 57 910. An Stelle von W. kann man auch verd. organische oder Mineralsäuren anwenden oder mit 75%ig. Schwefelsäure am Rückflufskühler kochen. Hierbei entsteht zunächst die α-Naphtylaminmonosulfosäure 1.3, welche erst beim weiteren Erhitzen in die entsprechende Naphtolsulfosäure übergeht. (Pbl. **13**. 960. DRP. 64 979. 22/3. 92.)

Th. Peters, Chemnitz, *Darstellung eines roten Farbstoffes der Rosindulinreihe aus Indokarmin.* Durch Behandeln des violettroten Farbstoffs Indokarmin des Patentes Nr. 59 180 mit rauchender Schwefelsäure bei 40—50° entsteht ein Farbstoff, der auf Wolle im sauren Bade rein rote Nüancen erzeugt. In wss. Lsg. bewirkt ein geringer Zusatz von Alkali sofort einen sehr intensiven Farbenumschlag der gelblichroten Farbe in reines Blauviolett. Dieses Verhalten ist für den neuen Farbstoff, der im übrigen dem Indokarmin ähnlich sich verhält, äufserst charakteristisch. Die freie Polysulfosäure krystallisiert aus konzentrierten wss. Lsgg. in goldigen Flimmern und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. (Pbl. **13**. 960. DRP. 64 993. 27/6. 90. — Zus.-Pat. zu 59 180. 25/2. 90.; C. **92**. I. 424.)

L. Durand, Huguenin & Cie., Hüningen, Elsafs, *Darstellung blauer Farbstoffe aus Gallocyanin.* Aufser mit den im Hauptpatent genannten Aminen läfst sich das Gallocyanin ferner mit Trimethylamin, Monopropylamin, Isobutylamin und Amylamin zu neuen Farbstoffen vereinigen. Dieselben erzeugen auf mit Chrom gebeizter Wolle blaue bis grünblaue, beim Baumwolldruck mit Chrombeize reinblaue Nüancen; ihre Affinität zur ungebeizten Wolle ist gering. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit kornblumenblauer Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in bordeauxrot bis fuchsinrot umschlägt. Die Lsgg. in Eisessig sind blau, in verd. Essigsäure violett. Die Darst. dieser Verbb. erfolgt unter den gleichen Bedingungen, wie in der Patentschrift Nr. 57 459 angegeben. (Pbl. **13**. 990. DRP. 65 000. 19/12. 91. — Zus.-Pat. zu 57 459. 11/9. 90.; C. **91**. II. 576.)

J. R. Geigy & Cie., Basel, *Darstellung blauer Triphenylmethanfarbstoffe aus der Disulfosäure des Tetramethyldiamidodiphenylmethans.* Unter gewissen Bedingungen, wie konstanter Temperatur und bei bestimmter Konzentration der Schwefelsäure, gelingt es, das Tetramethyldiamidodiphenylmethan in glatter Weise in eine Disulfosäure überzuführen. Dieselbe wird zur Darst. blauer Säurefarbstoffe nach dem Verf. des Patentes Nr. 59 811 verwendet, indem man sie zunächst zu Tetramethyldiamidobenzhydroldisulfosäure oxydiert, letztere mit Äthylbenzylanilinsulfosäure, Dimethyl- oder Diäthylanin kondensiert und die so erhaltenen Leukoverbb. zu den Farbstoffsulfosäuren oxydiert. (Pbl. **13**. 991. DRP. 65 017. 7/3. 91.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Darstellung substantiver, von aromatischen Benzoyldiaminen abgeleiteter Farbstoffe.* Die Monoazofarbstoffe, welche sich von den Monobenzoylderivaten der aromatischen Diamine ableiten, zeigen die bis jetzt nur bei den sogen. Disazofarbstoffen beobachtete Eigenschaft, Baumwolle direkt zu färben.

Als besonders wertvoll haben sich die Kombinationen von Benzoyl- p- und m-phenylendiamin, von Benzoylbenzidin und -tolidin mit α- und β-Naphtolsulfosäuren erwiesen; die Nuancen dieser Farbstoffe bewegen sich zwischen orange und violettrot; sie zeichnen sich durch ihre Beständigkeit gegen schweflige Säure aus. (Pl. **13**. 1008. DRP. 65 080. 30/4. 91.)

F. Binder, Mülhausen i. E., *Darstellung eines bisterbraunen Farbstoffs.* Durch Behandeln von Dinitrosoresorcin mit Natriumbisulfit entsteht ein brauner Farbstoff, welcher von dem in der Patentschrift Nr. 54 615 gekennzeichneten wesentlich verschieden ist. Beim Drucken mit Chromacetat entsteht durch das Dämpfen ein dunkelbisterbrauner Chromlack. Gechlorte und gechromte Wolle wird im sauren Bade schwarzbraun gefärbt, ebenso mit Eisen- oder Chrombeize behandelte Baumwolle. (Pbl. **13**. 1008. DRP. 65 049. 17/3. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 17. Januar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. **Nr. 6.** **8. Februar.**

Apparate.

P. Altmann, *Neue Mikrogaslampen als Sicherheitsbrenner.* Diese Brenner bezwecken in erster Linie einen billigen und doch sicheren Ersatz für die bekannten KOCH'schen Sicherheitslampen. Sie sollten ausnahmslos überall im Gebrauch sein, wo es gilt, Thermostate, Wärmeschränke etc. andauernd auf einer bestimmten niedrigen Temperatur zu erhalten. Die bisher zum automatischen Abschluſs des Gases dienenden Lampen waren teuer und versagten beim Erlöschen, so daſs Vf. neue billigere Brenner konstruierte. Um den neuen Brenner zu entzünden, erwärmt man mit einem Streichholze den untersten Teil einer an ihm befindlichen Metallschleife einige Sekunden lang, worauf die Entzündung von selbst erfolgt. Es entsteht nämlich durch die Erwärmung des schleifenartigen Rohres eine Dampfspannung, welche sich mit hydraulischem Druck auf eine Metallmembran überträgt, die den Gaszutritt öffnet und so lange offen hält, bis die Flamme erlöscht. In diesem Augenblicke läſst auch die Temperatur des metallenen schleifenartigen Rohres nach, der hydraulische Druck wird aufgehoben, und der Gaszutritt ist wieder verschlossen. (CBk. 12. 786—87. Lab. ROB. MÜNCKE. Berlin.) PROSKAUER.

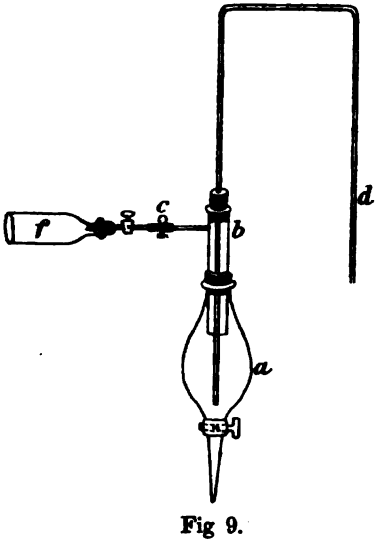


Fig. 9.

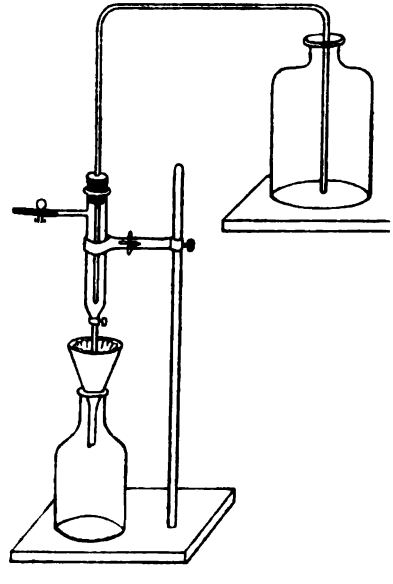


Fig. 10.

R. Ebert, *Heber.* Das Wesentliche der Vorrichtung besteht darin, daſs das längere Ende des Hebers *d* (Fig. 9) luftdicht in einen Scheidetrichter *a* eingeführt ist, mit welchem ebenfalls luftdicht ein Saugrohr *b-c* verbunden ist. Nachdem man durch

Ansaugen so viel Fl. in den Scheidetrichter gezogen hat, daſs die Mündung des Hebers eintaucht, schlieſst man das Saugrohr vermittels des Quetschhahnes *e* und kann nun durch Öffnen des Scheidetrichterhahnes beliebig Fl. abfliefsen lassen. Der Flüssigkeitsstand im Scheidetrichter wird immer derselbe bleiben, und ein Ausfliefsen des Hebers kann nicht passieren. Bei Überfüllen von rauchenden SS. etc. bedient sich Vf. zum Ansaugen einer vorher evakuierten, mit einem Hahn versehenen Flasche *f*. Gleichzeitig kann man ätzende Sachen im Scheidetrichter leicht filtrieren, indem man den unteren Teil mit Glaswolle oder Asbest füllt, die man zweckmäſsig mit etwas groben Glasstücken beschwert. Fig. 10 zeigt, wie man den Heber zum Filtrieren durch ein Papierfilter anwenden kann. Der Vorteil des neuen Hebers besteht darin, daſs man ihn beliebig abstellen kann und die Hände frei hat zum Wechseln der Auffangeflaschen. (ChZ. **16**. 1955.) MUHLERT.

C. Engler, *Normen für das Viskosimeter*. Um bei der Bestimmung der Zähigkeit von Schmierölen vergleichbare Resultate zu liefern, muſs der Apparat bestimmte Dimensionen besitzen. DESAGA in Heidelberg stellt jetzt Normalviskosimeter wie in Fig. 11 her. Das Gefäſs zur Aufnahme des zu prüfenden Öles besteht aus der Kapsel *A* aus Messingblech, die für genauere Bestimmungen vergoldet sein muſs. Der Deckel A_1 verschlieſst die Kapsel. Das Ausfluſsröhrchen *a* ist 20 mm lang, oben 2,9 mm u. unten 2,8 mm weit und wird durch den Hartholzstift *b* verschlossen. Da namentlich saure, aber auch neutrale Öle gewöhnliche Metalle oder Legierungen angreifen, muſs für genaue Bestimmungen *a* aus Platin bestehen. Die drei Niveaumarken *c* kontrollieren die wagerechte Aufstellung des Apparates u. die genaue Füllung desselben, der bis zu den Marken 240 ccm fassen muſs. Der oben offene Mantel *BB* aus Messingblech wird mit einem schweren Mineralöl gefüllt u. dieses wird mittels vier Gasflämmchen des Gasringes *d* auf die gewünschte Temperatur gebracht. Mit dem Ablaufenlassen beginnt man, wenn das innere Thermometer *t* die Versuchstemperatur genau und ein im Mantel befindliches Thermometer eine nur wenig höhere Temperatur zeigt. Der Dreifuſs *D* dient als Träger des Ganzen. Der Meſskolben *C* hat eine Marke bei 200 ccm, darüber eine Ausbauchung und eine zweite Marke bei 240 ccm.

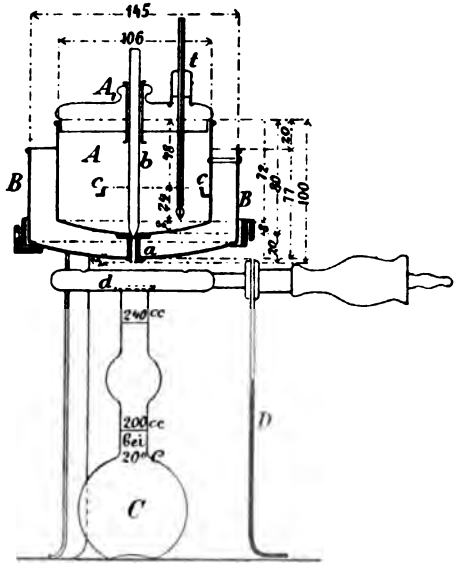


Fig. 11.

Die Aichung des Apparates erfolgt bis auf weiteres durch die Karlsruher chemisch-technische Versuchsanstalt und wird wahrscheinlich später von der Charlottenburger mechanisch-technischen Versuchsanstalt ausgeführt werden. Sie wird vorgenommen, indem man mitttels des Kolbens 240 ccm W. in *A* einfüllt und dadurch die Höhe der Marken kontrolliert, dann auf 20° bringt und 200 ccm abfliefsen läſst. Die Ablaufzeit soll 51—53 Sekunden betragen und wird durch drei Versuche genau

ermittelt, sie wird gleich 1 gesetzt u die Ablaufzeit der Öle auf dieselbe als Einheit bezogen. Feuchtigkeit u. suspendierte Teile müssen aus den Ölen durch Filtration durch ein trocknes Filter entfernt werden. Das Ablaufen darf erst beginnen, wenn die Fl. keine rotierende Bewegung mehr besitzt und 2—3 Minuten konstante Temperatur zeigt. Der Apparat muſs vor jedem Versuche genau gereinigt u. mit der zu prüfenden Fl. ausgespült werden. (ZAng. 1892. 725—27. 15/12. 92.) BODLÄNDER.

F. Hoppe-Seyler's *kolorimetrische Doppelpipette.* Der für kolorimetrische Vergleichung von Fll. bestimmte Apparat aus der Werkstatt des Universitätsmechanikers E. ALBRECHT in Tübingen besteht aus dem Fernrohr *F* und dem Kollimatorrohr *C*, welche durch eine Messinghülse zu einem einzigen geraden Rohr verbunden sind. Das ganze ist auf einem starken Dreifuſs befestigt und um eine horizontale u. eine vertikale Axe drehbar. Zwischen der Pipette *P* und dem Kollimatorrohr befindet sich in einem geschwärzten Messinggehäuse *G* ein geschliffener Flintglaswürfel (Fig. 12 im horizontalen Querschnitt) so, daſs zwei gegenüber liegende Kanten in der optischen Axe des Fernrohres liegen und die dem Fernrohr zugekehrte Kante gleichzeitig in der Brennweite der Kollimatorlinse. Die Pipette *P* (Fig. 13 in der Vorderansicht) besteht aus einem 5 mm dicken, rechteckigen Messingstück mit genau eben

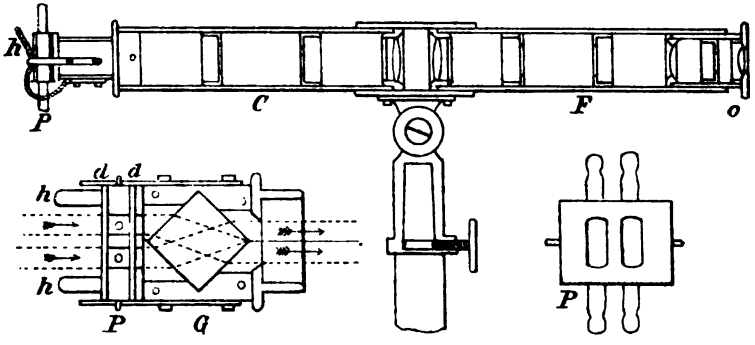


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

geschliffenen Flächen. Aus demselben sind zwei durch einen 3,5 mm breiten Weg getrennte Kammern ausgeschnitten. Oben und unten stehen diese mit je zwei Schlauchansätzen in Verb. Das Gehäuse des Flintglaswürfels schlieſst gegen die Pipette mit einer Messingplatte von genau demselben Querschnitt wie diese ab. Die Pipette wird nun, zwischen zwei plan geschliffenen Glasplatten *d* eingeschlossen, mit zwei starken Federn *h* an die Messingplatte angedrückt, wobei ihr vermittels zweier kleiner Stifte und zweier am Gehäuse *G* befestigter horizontaler Lamellen die richtige Lage gegeben wird. Das Licht, welches durch die beiden Kammern der Pipette fällt, wird, wie aus Fig. 14 ersichtlich, so gebrochen, daſs die Kante des Glaswürfels die Grenze der beiden Kammern bildet, dem Beschauer also die beiden Kammern aneinanderstoſsend, nur durch eine feine Linie getrennt erscheinen. Das Okular *o* ist durch eine Blendung von quadratischer Öffnung versehen; es kehrt die vom Glaswürfel gewendeten Bilder wieder um, so daſs die rechte Pipettenkammer u. die rechte Hälfte des Okularquadrates sich wieder entsprechen, u. ebenso links. Der Gebrauch des Apparates ergiebt sich aus der Zeichnung. Die Pipette kann leicht herausgenommen und gereinigt werden; danach soll sie wieder vor den Apparat geklemmt werden, um den Glaswürfel vor Staub zu schützen. (ZI. **12**. 417.) MUHLERT.

Henri Moissan, *Beschreibung eines neuen elektr. Ofens* (vgl. S. 198). Der Ofen besteht aus zwei übereinander liegenden, gut passenden Ziegelsteinen aus gebranntem Kalk.

Der untere Stein hat eine Furche, die die beiden Elektroden aufnimmt, und in der Mitte befindet sich eine als Tiegel dienende Höhlung. Dieselbe kann tiefer oder flacher sein u. enthält eine Schicht von einigen Zentimetern der zu untersuchenden Substanz. Man kann auch einen kleinen Kohlentiegel hineinstellen, in welchen man die Substanz durch eine cylindrische Öffnung in dem oberen Stein hineingelangen lassen kann. Bei den ersten Verss. wurde eine kleine Edison-Maschine angewandt, die durch eine Gasmaschine von 4 Pferdekräften bewegt wurde. Der Strom, der durch den Ofen ging, hatte 30 Ampère und 55 Volt, die Temperatur überschritt nicht viel 2250°, bei weiteren Verss. wurden stärkere Maschinen angewandt, wodurch Temperaturen von 2500 und 3000° ungefähr erreicht wurden. Bei Anwendung von Strömen hoher Spannung muſs man gewisse Vorsichtsmaſsregeln ergreifen, die Leiter sorgfältig isolieren und die Augen durch dunkle Brillengläser schützen. Die Wirkungen dieser hohen Temperaturen sind auſserordentlich. Sobald die Temperatur 2500° erreicht, krystallisieren Kalk, Strontian u. Magnesia in wenigen Minuten, wenn 3000° erreicht ist, schmilzt das Material des Ofens selbst, der gebrannte Kalk, wie W. Bei derselben Temperatur reduziert Kohle sehr schnell den Kalk, und das Metall entwickelt sich reichlich. Es bildet mit dem Kohlenstoff der Elektroden ein in der Glut flüssiges Carbid, das man sammeln kann. Chromsesquioxyd und Magneteisenstein schm. rasch bei 2250°. Das für sich erhitzte Uransesquioxyd wird in schwarzes, in langen Prismen krystallisiertes Monoxyd verwandelt. Das Uranoxyd, das durch Kohle in den höchsten Temperaturen unserer Öfen nicht reduzierbar ist, reduziert sich bei 3000°, u. man ist im stande, in 10 Minuten einen Regulus von 120 g Uran zu bekommen. Die Oxyde von Ni, Co, Mn und Cr werden durch Kohle bei 2500° in wenigen Augenblicke reduziert. Auf demselben Wege kann man Bor u. Silicium leicht auf Metalle reagieren lassen, wobei schön krystallisierte B- u. Si-Verbb. erhalten werden. (Cr. **115**. 1031—33. [12/12.* 92.].) SACHSSE.

Georg Bornemann, *Über einige Laboratoriumsgeräte aus Aluminium.* Niedere D., hohe spezifische Wärme, Luftbeständigkeit machen das Aluminium zu Anfertigung mancher Laboratoriumsgeräte brauchbar. Rf. prüfte Luftbäder, Wasserbäder, Ringe, Klemmen, Sandbäder, Schornsteine, Dreifüſse, Tiegel und Wärmetrichter aus Aluminium. Bis zur beginnenden Rotglut dürfen die Gegenstände nicht erhitzt werden, zur Reinigung dient verd. heiſse Seifenlsg. Im allgemeinen spricht sich Vf. günstig aus, besonders vom ästhetischen Standpunkte aus. Die eingehenden Verss. mit Luftbädern zeigten gegenüber solchen aus lackiertem Kupfer raschere und gleichmäſsige Wärmeaufnahme; auch werden sie auf höhere Temperaturen gebracht als solche aus Kupfer unter gleichen Bedingungen. Rf. kann in das Lob der Luftbäder einstimmen, etwas störend wirkt das Verwerfen der Bodenfläche, für die sich gebogene Form eignen dürfte. Auch die Wasserbäder empfiehlt Vf., seine Beobachtungen rechtfertigen dies aber nicht. Wie auch Rf. beobachtet hat, wird das Wasserbad von innen und besonders von auſsen durch die vereinigte Wirkung von W., Hitze und Flammengasen ziemlich stark angegriffen, so daſs weitere Erfahrungen über die Haltbarkeit erst gesammelt werden müssen. (B. **25**. 3637—42. 9/1. [21/12. 92.] Chemnitz. Techn. Lehranstalten.) WAGNER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Threlfall, *Die elektrischen Eigenschaften reiner Substanzen. Teil I. Die Darstellung reinen Stickstoffs und Versuche, ihn zu polymerisieren.* Gemeinsam mit J. J. THOMSON berichtete der Vf. 1886 über Versuche, bei denen Stickstoff unter 8 mm Druck der Einw. elektrischer Entladungen ausgesetzt wurde. Es wurde dabei eine Volumverminderung beobachtet und dieselbe darauf zurückgeführt, daſs sich der

Stickstoff vielleicht in ähnlicher Weise polymerisiere, wie Sauerstoff zu Ozon. Der Vf. hat das genaue Studium dieser Erscheinung lange Zeit fortgesetzt u. gelangt zu dem Schlusse, dass eine Polymerisierung des Stickstoffs nicht stattfinde, sondern daſs die Volumverminderung bei den früheren Versuchen von der Bildung einer festen Verb. von Stickstoff mit einem Teil des Quecksilbers des Manometers herrühre.

Mit gröſster Sorgfalt wurden die Methoden geprüft, die zur *Darstellung absolut reinen Stickstoffs* benutzt werden konnten. Zur Absorption des Sauerstoffs aus der Luft wurde dieselbe erst mit Kupfer, das mit konz. NH_3-Fl. befeuchtet war, in Berührung gebracht, und der Rest des Sauerstoffs wurde durch Chromochlorid gebunden. Letzteres, durch Reduktion von Kaliumbichromat mit Zink in HCl-Lsg. bereitet, wurde filtriert u. in einem CO_2-Strome u. zuletzt im Vakuum zu einer sirupösen Fl. eingeengt. Alle angewandten Substanzen wurden auf das sorgfältigstige gereinigt, um zu verhindern, daſs H_2S, Stickoxyde, Kohlenwasserstoffe oder andere durch Alkalien nicht völlig absorbierbare Substanzen dem Stickstoff beigemengt wurden. Die staubfreie, frische Luft passierte erst das mit NH_3 befeuchtete Kupfer, dann eine Flasche mit konz. H_2SO_4 behufs Absorption der NH_3-Dämpfe, darauf zwei mit dem sirupösen Chromchlorür gefüllte Flaschen, Kalilauge, Silbernitratlsg., konz. H_2SO_4, festes Ätzkali und Natronkalk, Phosphorpentoxyd, Schwefel, Silber und Kupfer. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwandt, das Phosphorpentoxyd vom Phosphor zu reinigen, welches fast immer darin enthalten ist. Dies geschah durch Destillation in einem Strome reinen Sauerstoffs. Das Phosphorpentoxyd diente auch zum Schmieren der meisten Hähne und Stopfen. Spektroskopische Prüfung des so erhaltenen Stickstoffs bewies die Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen in dem Gase. Das Kupfer u. Silber diente dazu, um Quecksilberdämpfe, welche aus einem eingeschalteten Manometer in die Leitung gelangt sein konnten, zu entfernen.

Das Rohr, in welchem der Stickstoff dem Einfluſs der elektrischen Entladungen ausgesetzt wurde, war mit einem Quecksilbermanometer durch ein enges Rohr von 120 cm Länge verbunden. Diese Länge des Rohres sollte verhindern, daſs kein Quecksilberdampf in das Versuchsrohr gelangen konnte, und dies gelang so gut, daſs spektroskopisch kein Quecksilber in dem Rohrinhalt nachgewiesen werden konnte. Auch bei sehr lange fortgesetztem Durchschlagen von Funken durch das auf 1—8,8 mm Quecksilberdruck evakuierte, Stickstoff enthaltende Rohr trat keine Kondensation des Stickstoffs ein, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei —10°. Wenn dagegen die Verbindung des Manometers mit dem Stickstoffrohr sehr kurz war, gelangten Quecksilberdämpfe in das letztere, und diese bewirkten eine Druckverminderung, indem sich eine Verb. des Quecksilbers mit dem Stickstoff bildete. Die Bildung der Verb. begann allmählich und nahm langsam zu, bis mindestens $^7/_8$ des Stickstoffs absorbiert waren. Die Verb. ist zuerst bräunlich und wird allmählich schwarz, wahrscheinlich indem sich ihr mechanisch Quecksilber beimengt. Bei etwa 200° zers. sich die Verb. unter Explosion. Beim Erhitzen auf niederere Temperaturen und darauf folgendes Abkühlen verhält sich die Verb. wie eine dissociierbare, ohne daſs es indessen bisher gelang, nachzuweisen, daſs die Bildung und Zers. der Verb. eine vollständig umkehrbare Rk. wäre. Die Dissociationskurve genau festzustellen, ist bisher gleichfalls nicht gelungen. Die Bildung des Körpers ist auch bei anscheinend genau gleichen Bedingungen eine so unregelmäſsige, daſs angenommen werden muſs, daſs dieselbe vielleicht an die Ggw. eines bisher nicht nachweisbaren fremden Körpers geknüpft ist. Wahrscheinlich ist die Verb. identisch mit dem von Plantamour durch Leiten von NH_3-Gas über Quecksilberoxyd dargestellten Körper, dem derselbe die Zus. Hg_3N_2 zuschreibt.

Beim Durchschlagen von Funken durch den von Quecksilberdampf reinen, auf 1 mm evakuierten Stickstoff wurde zuweilen beobachtet, daſs beim geringen Erwärmen des Rohres die gelbe Farbe der Entladungen in eine rote überging, u. daſs

beim Abkühlen die umgekehrte Farbenänderung auftrat. Diese Erscheinung konnte einige Male in verschiedenen Röhren wiederholt werden, blieb in anderen Fällen aber aus und konnte bisher nicht erklärt werden. Das Spektrum änderte sich dabei nur in so weit, als die Helligkeit sich in demselben nach links oder rechts verschob. (PMg. [5.] **35**. 1—35. Sydney. 5/8. 92.) BODLÄNDER.

Daniel Berthelot, *Elektrische Leitfähigkeit der Phosphorsäure und der Alkaliphosphate.* Die Arbeit enthält Messungen nach der elektrometrischen Methode, angestellt an Lsgg. der Phosphorsäure und der Mono-, Di- u. Triphosphate des Kaliums, Natriums und Ammoniums. Phosphorsäure leitet, bis zu sehr grofsen Verdd., wie eine einbasische Säure. Die Mono- und Diphosphate sind auch in sehr verdünnter Lsg. beständig; bei den Triphosphaten trifft man bei grofsen Verdd. eine deutliche hydrolytische Dissociation, die bei dem Ammoniumsalze am stärksten ist. Während die Ammoniumsalze, wenn sie beständig sind, ebenso gut leiten, wie Kaliumsalze, leitet Triammoniumphosphat infolge der stärkeren hydrolytischen Dissociation in Ammoniak und Ammoniumdiphosphat erheblich schlechter, als das Kaliumsalz; das verschiedene Verhalten dieser Salze läfst sich auch deutlich konstatieren, wenn man zur freien Phosphorsäure wachsende Mengen von Ammoniak oder Alkali hinzufügt.

Das Gesamtergebnis läfst sich anschaulich dahin aussprechen, dafs von den drei Säurevalenzen der Phosphorsäure die erste an die der starken Säuren, die zweite an die der schwachen Säuren und die dritte an die des Phenols erinnert; die Phosphorsäure verhält sich also wesentlich verschieden von den eigentlichen dreibasischen Säuren, wie Tricarballylsäure, Citronensäure u. dergl. (An. [6.] **28**. 5—28. Januar.) NERNST.

Paul Walden, *Über Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen.* Zur Unters. brauchbar erwiesen sich in eine dünne Gelatinehaut eingelagerte Membranen von Ferrocyankupfer, Gerbsäureleim, Kobaltsilikat, Nickelsilikat, Ferrocyankobalt, Ferrocyannickel, Ferrocyanzink, Kobalticyankobalt, Kobalticyannickel, Kobalticyankadmium, Kobalticyankupfer. Auf Grund seines ausgedehnten Beobachtungsmaterials stellt Vf. folgende Sätze auf: 1. Es vermögen sowohl Elektrolyte, als auch Nichtleiter die Membran zu passieren. — 2. Am leichtesten treten durch die Membranen: die Säuren, ferner Salze einsäuriger Basen mit einbasischen Säuren, wobei die Substitution von OH- und COOH-Gruppen im Säurerest (z. B. Essigsäure, Glykolsäure, Ameisensäure u. Oxalsäure), sowie eine Verzweigung der Base (substituierte Amine, z. B. Propylamin, Trimethylamin) den Durchtritt teils erschweren, teils ganz aufheben können. — 3. Sehr wenig permeabel bis impermeabel sind die Membranen für die Salze mehrsäuriger Basen und mehrbasischer Säuren (z. B. Sulfate, Phosphate, Calcium-, Bariumsalze). — 4. Die Durchgangsfähigkeit der verschiedenen Verbb. hängt ab nicht sowohl von der Zahl und dem Gewichte der Atome, als vielmehr von der Natur und der Anordnung der Komponenten (z. B. Sulfate und Thiosulfate, salzsaures Trimethyl- und Propylamin, Natriumacetat und -oxalat, von denen je zwei die gleiche Atomzahl haben, aber nur eines durchlässig ist); sie steht nur in indirekter Beziehung zur Durchlässigkeit der Membranen für die Ionen der Verb. (z. B. die starken mehrbasischen Säuren und ihre Natronsalze, wo nur die ersteren diffundieren, ferner Cyanwasserstoff und Cyankalium, wo beide hindurch treten, trotzdem nur das letztere stark dissociiert ist). — 5. Die verschiedenen Membranen verhalten sich den gleichen Salzen gegenüber ungleich (z. B. gegenüber den Phosphaten, Sulfaten). — 6. Es ist möglich, durch die Membranen eine partielle „Absiebung" der Salze durchzuführen (vgl. die Tabelle des Originals); jedoch können — 7. die Niederschlagsmembranen nicht als „Atomsiebe" (oder Molekularsiebe) für sämtliche Elektrolyte (Säuren und Salze) dienen.

Eine Anzahl quantitativer Bestimmungen ergab, dafs die Säuren um so leichter

diosmieren, je stärker sie elektrolytisch dissociiert sind; dies zeigt sich besonders deutlich dadurch, daſs Ggw. des Natronsalzes bei starken Säuren, deren Dissociation hierdurch nicht geändert wird, auch auf die Diffusionsfähigkeit ohne Einfluſs ist, während diejenige schwacher Säuren durch das Natronsalz gleichzeitig mit der Dissociation erheblich herunter gedrückt wird. Unter Stereoisomeren passieren die maleroiden in gröſserer Menge, als die fumaroiden Formen.

Bei den Salzen wächst die Fähigkeit zu diosmieren mit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. (ZP. **10**. 699—732. 23/12. [Nov.] 92. Riga.) NERNST.

Ladislaus Natanson, *Über thermodynamische Potentiale.* Es werden die bekannten thermodynamischen Sätze in ihrer Anwendung auf die physikalischen und chemischen Rkk. noch einmal abgeleitet. (ZP. **10**. 733—47. 23/12. 92.) NERNST.

Ladislaus Natanson, *Studien zur Theorie der Lösungen.* Eine thermodynamische Behandlung der Theorie der Lgg., die sich von älteren VAN'T HOFF's (**87**. 1453; **88**. 1455) hauptsächlich durch Anwendung eines umständlicheren mathematischen Apparates unterscheidet. (ZP. **10**. 748—81. 23/12. 92.) NERNST.

J. H. Kastle, *Die Zersetzung von Silberchloracetat, im Lichte von Ostwald's Affinitätstheorie.* Silberchloracetat zersetzt sich bei Erhitzung mit W. in Chlorsilber und Glykolsäure. Um den Einfluſs der Erwärmungszeit auf diese Zers. zu untersuchen, brachte der Vf. 0,2015 g des Salzes mit 9 ccm W. in zugeschmolzenen Röhren in ein Xylolbad von 134—135°, nahm nach Ablauf bestimmter Zeit (1—120 Minuten) die einzelnen Röhren heraus, lieſs sie langsam abkühlen und bestimmte durch Titration mit Rhodanammonium die Menge des unzersetzten Chloracetats. Die in der Zeiteinheit zersetzte Menge des Salzes nahm mit der Erhitzungsdauer zu. Die Rk. ist nicht umkehrbar, da Chlorsilber mit Glykolsäure kein Chloracetat giebt. Werden gleiche Mengen von W. gleichlange in ein Wasserbad von 100° gebracht, so ist die Zersetzung des Chloracetats um so geringer, je mehr W. zugegen ist. Verdünntere Lgg. zersetzen sich also langsamer als konzentrierte. Daneben übt auch die Ggw. von Glykolsäure einen etwas verzögernden Einfluſs auf die Zers. aus. Daſs W., welches doch an der Rk. teilnimmt, dieselbe um so mehr verzögert, je mehr davon zugegen ist, will der Vf. dadurch erklären, daſs zwischen der Chloressigsäure und dem Chlorwasserstoff, der „potentiell" zugegen ist, ein Kampf um das Silber stattfindet. Weil die Dissociation der Chloressigsäure mit der Verdünnung stärker zunimmt als die der HCl, soll bei zunehmender Verdünnung die Affinität der ersteren gegen das Silber stärker u. deshalb die Bildung des Chlorsilbers verlangsamt werden. (Daſs der Verdünnungsgrad auf die Dissociation von Säuren, die nicht da sind, ohne Einfluſs ist, hat der Vf. übersehen und an die Möglichkeit, den Zersetzungsverlauf mit Hilfe der für die Inversion von Rohrzucker festgestellten Formeln zu berechnen, nicht gedacht. Leider sind die Beobachtungen für eine Prüfung mit dem logarithmischen Gesetz nicht geignet, weil die mit dem Chloracetat u. W. gefüllten Röhren kalt in die Bäder gebracht wurden und nur allmählich die Temperatur derselben annahmen. Die Innentemperatur der Röhren wurde aber nicht bestimmt, und nur einmal wird angegeben, daſs nach 20 Minuten der Röhreninhalt die gleiche Temperatur hatte, wie das Bad. Welchen Einfluſs die Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausübt, geht daraus hervor, daſs bei gleicher Beschickung von dem Chloracetat einer Röhre, die eine Stunde in einem Bade von 135° gelegen hatte, 97,24% zersetzt waren, bei einer Badtemperatur von 100° aber nur 43,36%. Ref.) (AmCh. **14**. 586—97. Lexington, Kentucky. Dez. 1892.) BODLÄNDER.

Hans Schulze, *Die Verbrennung des Ammoniaks als Vorlesungsversuch.* Zur Darst. der NH_3-Flamme benutzt man in der Regel einen Gasrundbrenner, durch dessen Zentrum das NH_3 in die Leuchtgasflamme geführt wird. Vf. ersetzt das

Leuchtgas durch H und benutzt ein ⊥-Glasrohr, dessen vertikaler Schenkel an der Öffnung eine Platinblechrolle trägt, damit nicht eine Na-Flamme entstehe. Durch einen der seitlichen Schenkel leitet man H in so geringer Menge ein, daſs man eine möglichst kleine, kaum sichtbare Flamme erhält; führt man dann durch den anderen Schenkel NH_3 zu, so entsteht eine kontinuierlich weiter brennende NH_3-Flamme. (ChZ. **17**. 37.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

C. A. Lobry de Bruyn, *Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel.* Es wurde die Löslichkeit einer groſsen Anzahl Stoffe bei Zimmertemperatur untersucht; die von DUMAS und PÉLIGOT gegebene Regel, daſs Methylalkohol zwischen W. u. Äthylalkohol steht, trifft für die Mehrzahl der untersuchten Stoffe zu, nicht aber für Salzsäure, Chlor-, Jodquecksilber und die aromatischen Nitroverbb., die sich in Methylalkohol leichter lösen, als in Äthylalkohol und W.

Merkwürdige Resultate ergaben sich bei Unters. der Löslichkeit krystallwasserhaltiger Salze. Die Vitriole wurden von Methylalkohol sogar bis zu 60% aufgenommen, doch sind die meisten so erhaltenen Lagg. instabil; einige setzen nach wenigen Minuten (Zn, Cu, Co, Mg), andere (Ni, Fe) nach Tagen oder Wochen Krystalle ab; nur bei $NiSO_4.6H_2O$ bleibt diese Erscheinung aus. Zusatz von W. befördert das Ausfallen. Ähnliche Ergebnisse liefert der Äthylalkohol, doch sind hier die Erscheinungen wegen der geringen Löslichkeit der Salze weniger deutlich. Die Ausscheidungen sind teils wasserärmere Hydrate, in anderen Fällen findet ein teilweiser Ersatz des Krystallwassers durch A. statt. Vf. ist der Meinung, daſs man zur Deutung der obigen Erscheinungen auf die Existenz von Hydraten in Methylalkohol schlieſsen müsse. (RPB. **11**. 112—57; gekürzt ZP. **10**. 782—89. 23/12. 92. Amsterdam.) NERNST.

Fr. Collischonn, *Über die Reaktion des Natriumacetates.* In der Litteratur wird die Rk. des Natriumacetates teils als neutral, teils als alkal. angegeben. Das deutsche Arzneibuch verlangt, daſs die Lsg. in 1 Tl. W. rotes Lackmuspapier bläue, dagegen Phenolphtaleïnlsg. nicht röte. Letztere Angabe ist nach Verss. Vfs. irrtümlich, da auch das reinste Na-Acetat Phenolphtaleïn rötet. Wurden einige 100 kg reines Na-Acetat in sd. W. gel. und mit Essigsäure angesäuert, so krystallisierte ein Salz aus, das 0,8 ccm $^1/_{10}$-Normal-HCl zur Entfärbung von Phenolphtaleïn brauchte, während für 50 g des nicht umkryst. Salzes 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-HCl verbraucht wurden. Die Mutterlauge war sauer. Dabei ergab sich, daſs die Endreaktion des Phenolphtaleïns bei Ggw. von viel Salz und höherer Temperatur unscharf wird. Weiterhin stellte es sich heraus, daſs durch gröſsere Reinheit die Alkalinität des Na-Acetates nicht vermindert wird. — Es gelingt leicht, ein Na-Acetat zu gewinnen, das die Probe der Pharmakopöe aushält, aber ein solches Präparat enthält freie Essigsäure. Aus einer Lsg. mit 2% freier Essigsäure erhielt Vf. ein solches Präparat, das lufttrocken schwach nach Essigsäure roch, diesen Geruch nach einigen Tagen verlor, aber noch im Innern der Krystalle Essigsäure enthielt. Diese wurde erst durch Entwässern bei 160° ausgetrieben. — Vf. empfiehlt daher, oben genannte Forderung der Pharm. entweder ganz fallen zu lassen oder so zu formulieren, daſs 10 g des Salzes, in der zehnfachen Menge W. gel. u. mit 2 Tropfen Phenolphtaleïn versetzt, durch Zugabe von 1 Tropfen Normal-HCl sich wieder entfärben müssen. (ChZ. **16**. 1921—22.) HEFELMANN.

Karl Elbs, *Über die Elektrolyse der Trichloressigsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. erhielt bei Elektrolyse von trichloressigsaurem Zink oder Natrium in befriedigender Ausbeute eine Substanz in farblosen Krystallen, welche bei Sonnenwärme in steter Zers. unter Abspaltung von Kohlenoxychlorid und Salzsäure begriffen war und

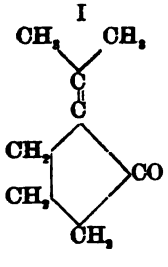
nicht getrocknet werden konnte. Nach den qualitativen Rkk. ist der Körper entweder Trichlormethylalkohol, $Cl_3C.OH$, oder ein einfaches Derivat desselben. Da nun der Schmelzpunkt des Körpers mit dem von ANSCHÜTZ u. EMERY (S. 84) erhaltenen Trichloressigsäuretrichlormethylester übereinstimmt, so könnte auch der Trichloressigsäureester des Trichlormethylalkohols vorliegen, was weitere Unterss. entscheiden sollen. (Jpr. [2.] **47**. 104. [2/1.].) WACHTER.

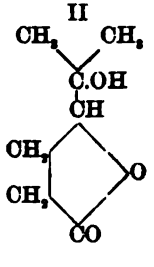
J. Tcherniac, *Zur Geschichte des Rhodanacetons*. Vf. hält es für überflüssig, die Erwiderung von HANTZSCH (S. 85) im einzelnen zu widerlegen, u. behauptet deshalb nur allgemein, daſs von allem das Gegenteil wahr sei. (B. **25**. 3648. 9/1. [11/12. 92.].) WAGNER.

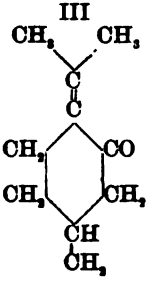
J. Tcherniac, *Methyloxythiazol, Darstellung und Eigenschaften*. Statt Soda wendet man besser Dicarbonate zur Überführung des Rhodanacetons in Methyloxythiazol an, die Einzelheiten der Darst. sind genau beschrieben, ferner ein von Glasbläser KRAMER in Freiburg i. B. zu beziehender *Apparat zum kontinuierlichen Ausziehen von Flüssigkeiten* durch Ä. erwähnt und abgebildet. Reines *Methyloxythiazol*, bildet Nadeln aus W., F. 105—106°, die Farbe ist hellcrêmefarben, wodurch die Abstammung vom im Zustande vollendeter Reinheit ebenfalls lichtcrêmefarbenen Rhodanaceton verraten wird (!). (B. **25**. 3648—52. 9/1. Freiburg i. B.) WAGNER.

M. Fileti und **A. Cantalupo**, *Darstellung des Zinkäthyls*. Nach dem bekannten Verf., in einer Atmosphäre von CO_2 und unter einem Quecksilberdrucke von 30 cm 80 g trockne Zinkfeile mit 100 g, Jodäthyl und ca. 2 g Zinkäthyl am Rückfluſskühler zu erwärmen und nach vollendeter Rk. zu destillieren, erhielten Vff. keineswegs die von anderen Chemikern angegebenen Ausbeuten. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daſs bei Ggw. einer geeigneten Menge von Zinkäthyl sich Jodäthyl und Zink vollständig bei gewöhnlicher Temperatur und in verhältnismäſsig kurze Zeit verbinden, um Zinkäthyljodid zu geben, und daſs diese Verb. mit derselben Geschwindigkeit im diffusen Lichte wie in der Dunkelheit erfolgt. Man füllt deshalb zweckmäſsig eine Reihe trockner Kolben mit CO_2 und bringt in jeden 100 g Jodäthyl, das über Chlorcalcium getrocknet ist, 80 g trockne Zinkfeile u. etwas Zinkäthyl. Man schlieſst die Kolben mit einem Stopfen und läſst sie am diffusen Lichte stehen. Nach einigen Tagen schon erscheinen Krystalle des Zinkäthyljodids, und nach ca. einer Woche ist alles Jodäthyl verschwunden, und das Zink und die Wände des Kolbens sind mit groſsen farblosen und durchsichtigen Krystallen bedeckt. Man hat nur noch nötig, im Ölbade und im CO_2-Strome zu destillieren, damit sich das Äthyljodid ohne Verlust in Jodzink und Zinkäthyl zers. In einem Vers. wurden 36—38 g Zinkäthyl erhalten, während 39 g hätten erhalten werden sollen. (Gz. **22**. II. 387—88. 7/11. 92. Turin. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

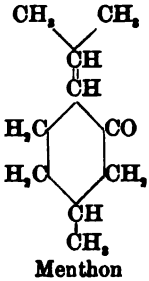
Fr. W. Semmler, *Über Ketopentamethylene (Campherphorone) und Ketohexamethylene (Menthon, Pulegon)*. Tanacetophoron, das aus Tanacetogendicarbonsäure durch Natronkalk entsteht (S. 97) betrachtet Vf. als Keto-α-isopropanpentamethylen, I.



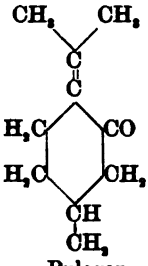




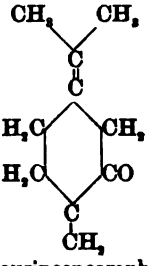
Hierfür spricht außer den physikalischen Eigenschaften die Zusammensetzung des durch $KMnO_4$ erhaltenen Oxydationsprod., wonach dies als δ-Oxy-γ-isoheptylsäurelakton erscheint. Das Pulegon (BECKMANN u. PLEISNER **91**. I. 590) betrachtet Vf. als *α-Isopropanmethylketohexamethylen*, III, weil durch Oxydation neben Aceton *β-Methyladipinsäure* entsteht, $C_7H_{12}O_4$, F. 84,5°, rechtsdrehend. Durch stärkere Oxydation geht diese in *γ-Valerolakton-γ-essigsäure*, $O.C.CH_3.CH_2.C(CH_3).CH_2.COOH$, F. 60—65° über, ihr tertiäres H-Atom wird also in OH verwandelt. Auch der *β-Methyladipinsäurediäthylester*, $C_{11}H_{20}O_4$, K_{10}. 126,5°, wurde dargestellt, D_{20}. 1,001, n_D 1,4335, sein molekulares Brechungsvermögen 56,19 entspricht dem für ihn berechneten 56,15. Destilliert man β-Methyladipinsäure mit Natronkalk, so entsteht *β-Methylketopentamethylen*, $CH_2.CH-CH_2>CO$, K. 141—143, K_{12}. 42,5—44°; D_{20}. 0,9042, n_D 1,433, also Molekularrefraktion 28,08, und berechnet 27,80. Die Verb ist noch rechtsdrehend, aus ihr ward noch dargestellt *β-Methylketoximpentamethylen*, $C_6H_{11}NO$, besteht aus zwei isomeren, deren eines bei 81,5° schm.; *β-Methylpentamethylenylamin*, $C_6H_{13}N$, K_{12}. 42°; *β-Methylpentamethylenol*, $C_6H_{12}O$, K_{12}. 48—50°. Im Anschlusse hieran betrachtet Vf. *Menthon*, *Laurineencampher*, *Camphersäure* u. *Campherphoron* als folgenden Formeln entsprechend:



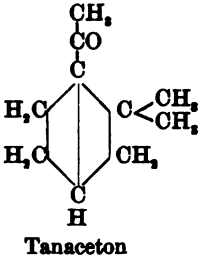
Menthon



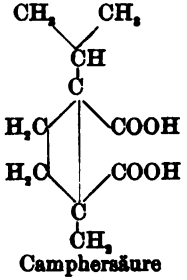
Pulegon



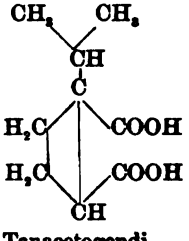
Laurineencampher.



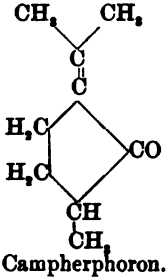
Tanaceton



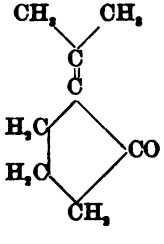
Camphersäure



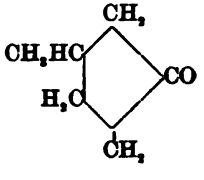
Tanacetogendicarbonsäure.



Campherphoron.



Tanacetophoron



β-Methylketopentamethylen.

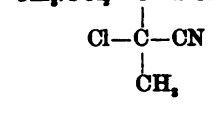
(B. **25**. 3513—20. 12/12. [28/11.*] 92. Holzminden. Chemische Fabrik von HAARMANN und REIMER.) WAGNER.

M. Dennstedt, *Einwirkung des Propylalkohols auf Pyrrol.* Leitet man ein Gemisch von Pyrrol- und Propylalkoholdampf über mäfsig erhitzten Zn-Staub, so entstehen Propylpyrrole, und zwar weniger höhere Pyrrole als bei Anwendung von Methyl- oder Äthylalkohol. Isoliert wurden zwei *C-Propylpyrrole*, $C_7H_{11}N$, K. 173—175° und 185—187°, ferner *C-Dipropylpyrrol*, $C_{10}H_{17}N$, K. 205—210°. In den höher sd. Fraktionen des Produktes, K. 270—280° und 300—310° sind dem *Mesitylpyrrol und Phoronpyrrol* aus Acetonpyrrol isomere Verbb. enthalten. (B. **25**. 3636—37. 9/1. [22/12. 92.].) WAGNER.

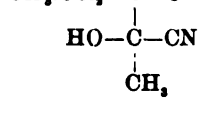
J. Tröger, *Einwirkung von Salzsäure-, sowie Bromwasserstoffgas auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl.* Die dimolekularen Cyanide mit molekularer Umlagerung entstehen nach E. v. MEYER (**88**. 1477; **89**. I. 471) und dessen Schülern (**89**. I. 623. 624) durch Einw. von Natrium auf in Ä. gel. Nitrile, und sind diese Verbb. entweder als Imidoderivate cyanierter Ketone oder als β-Amidoabkömmlinge ungesättigter Säuren zu betrachten. Dieselben entstehen nur aus primären Cyaniden, u. reagieren tertiäre Cyanide nicht in genannter Weise. Vf. erhielt nun bei Einw. von Salzsäuregas als polymerisierendes Mittel auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl, welches Nitril am α-Kohlenstoffatom kein verfügbares Wasserstoffatom enthält, dennoch eine dimolekulare Verb. mit molekularer Umlagerung, u. war die Erforschung der Konstitution derselben von Interesse. Das flüssige α-Dichlorcyanäthyl wurde nach OTTO u. HOLST (**90**. I. 1051) durch Einleiten von trockenem Chlorgas in auf etwa 30° erwärmtes Cyanäthyl dargestellt, und von dem Reaktionsprodukt hauptsächlich die Fraktion vom K. 104—107° verwendet. Leitet man in das α-Dichlorcyanäthyl einen Strom vollständig getrockneten Salzsäuregases bis zur Sättigung ein und belichtet hierauf die gut verschlossenen Gefäfse, so scheiden sich oft schon nach wenigen Tagen scharf ausgeprägte Krystalle von dimolekularem α-Dichlorcyanäthyl, $(CH_3.CCl_2CN)_2$ (Z. ca. 130°, farbl., stark glzd., monosymmetrische Blättchen, bezw. Tafeln; unl. in A., Ä., Bzl. etc.; all. in k. Methylalkohol, geschmolzener Carbolsäure; aus der wss. Lsg. erfolgt nach wenigen Minuten Ausscheidung von Krystallnadeln), an den Gefäfswänden aus. Nach einigen Wochen ist die Ausscheidung vollendet, und betrug die Ausbeute aus 150 g flüssigem Nitril im Mittel 9 g an festem Reaktionsprod. Aus dem Filtrat schied sich als zweites Prod. das starre tripolymere α-Dichlorcyanäthyl (F. 73—74°, Krystalle) aus.

Der Konstitutionsnachweis konnte für das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl noch nicht erbracht werden, und wurden in dieser Beziehung folgende Resultate erhalten: 1. Die dimolekulare Verb. wird beim Erwärmen (160—180°, Steigrohr) mit einem Gemisch gleicher Volume konz. Schwefelsäure und W. in α-Dichlorpropionsäure umgewandelt. — 2. Mit W. von gewöhnlicher Temperatur behandelt, werden aus dem dimolekularen α-Dichlorcyanäthyl zwei Chloratome und ein Stickstoffatom eliminiert, und es resultiert neben Salmiak ein Körper der Zus. $C_6H_7Cl_2NO_2$ (F. 82—83°, krystallinisch, sll. in Ä., Bzl., A. etc.). Unter der Annahme der Formel (I) für das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl würde mittels W. aus demselben durch Ersatz des NCl-Restes durch O und des einzelstehenden Chloratoms durch (OH) ein α-Dichlorpropionyloxycyanäthyl (II) entstehen.

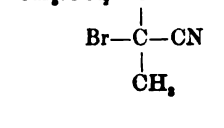
I



II



III



3. Die Behandlung der dimolekularen Verb. mit W. in der Wärme führte zu α-Dichlorpropionamid (F. 114°), wodurch bewiesen ist, daſs sich zwei Chloratome an einem Kohlenstoffatom befinden. — 4. Wss., sowohl wie alkoh. Ammoniak wirken auf das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl unter Bildung von Salmiak u. eines Körpers der Zus. $C_6H_8Cl_2N_2$ (F. 48°, prismatische Nadeln aus verd. A.; moschusartiger Geruch; chemisch ziemlich indifferent), ein. — 5. Durch trockenes Ammoniakgas wurden dem dimolekularen Nitril mehr Chloratome, resp. Salzsäuremoleküle entzogen, als durch alkoh. Ammoniak.

Die Einw. von trockenem Bromwasserstoff auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl brachte ebenfalls keinen Aufschluſs, indem diese Rk. noch weniger einfach und übersichtlich war, als bei der Behandlung des Nitrils mit Salzsäuregas. Es bildete sich hierbei ein dimolekulares Chlorbromcyanäthyl, $(C_3H_3ClBrN)_2$, von wohl dem dipolymeren α-Dichlorcyanäthyl analoger Konstitution (III), indem zunächst ein Additionsprod. mit HBr entsteht, welches sich mit einem zweiten Molekül des Nitrils umsetzt, worauf dann schlieſslich noch ein Austausch eines Chloratoms mit einem Bromatom erfolgt. Das Verhalten der neuen Verb. entsprach genau dem mittels HCl erhaltenen Produkt.

In manchen Fällen wurde beim Behandeln des Reaktionsproduktes von HBr auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl mit Methylalkohol und Essigäther nur eine geringe Ausscheidung von Chlorammonium erzielt, und aus der Lsg. sehr wahrscheinlich ein Amidinsalz, $C_5H_7Cl_2BrN_2$ (F. 146—147°, weiſse, tafelförmige Prismen; ll. in k. W., A. etc.), gewonnen, welches beim Erhitzen mit Ammoniak Krystalle vom F. 114—119° bildet. Letztere haben viel Übereinstimmendes mit α-Dichlorpropionamid (F. 116°). (Jpr. [2.] **46**. 353—80. 17/11. 92. Braunschweig. Chem.-pharm. Lab.) WACHTER.

William J. Smith, *Über das Verhalten von Carbaminthiosäureäthylester und Thiocarbaminsäureäthylester.* Der Carbaminthiosäureester (Thiourethan) ist weniger giftig als der Thiocarbaminsäureäthylester (Xanthogenamid), da 2,5 g (in 2 Dosen) von ersterem nur eine kleine Appetitstörung veranlaſsten, während eine einzige Dosis von 0,5 g Xanthogenamid demselben Hunde eingegeben sich als tödlich erwies. Entweder das Xanthogenamid oder eine aus demselben gebildete Substanz wirkte als Reizmittel, da nicht nur die Schleimhaut des Darmes und Magens angegriffen war, sondern sich auch in den Nieren eine starke Hyperämie vorfand. Die Verss. des Vfs. machen es wahrscheinlich, daſs das Xanthogenamid selbst die Wirkung ausübt, die bei der Sektion der Versuchstiere konstatiert wurde. Es scheint demnach, als ob der Schwefel in der Bindung CS.OH viel giftiger wirkt, als in der Gruppe CO.SH.

Xanthogenamid bewirkt eine Anreicherung des Harns an Schwefel in Form von H_2SO_4 und an Stickstoff, doch bleibt das Verhältnis von S : N ziemlich unverändert. Hierdurch ist eine vergröſserte Eiweiſsmetamorphose angedeutet bei einer Ausscheidung eines Teiles von S des Xanthogenamids in irgend einer anderen Form als H_2SO_4.

Das Thiourethan wird ebenfalls nur in minimalen Spuren im Harne wiedergefunden; ein Teil seines Schwefels wird zu Schwefelsäure oxydiert, da, mit einer ganz kleinen Vermehrung in der Menge des Stickstoffes, eine deutliche Erhöhung in der Menge von H_2SO_4 stattgefunden hatte. Vf. gedenkt noch, Verss. mit einigen Merkaptanen auszuführen, um über die intermediären Produkte bei der H_2SO_4-Bildung und noch andere Vorgänge Aufklärung zu erhalten. (PAr. **53**. 481—90. Chem. Lab. Tierzärzt. Hochsch. Hannover.) PROSKAUER.

H. Limpricht, *Über Nitrososulfonsäuren.* Bei Einw. von Na_2SO_3 auf Nitrobenzolsulfonchlorid bildet sich nicht wie **92**. I. 315 angegeben *Nitrosobenzolsulfonsäure*, sondern *Nitrobenzolsulfinsäure.* Die LIEBERMANN'sche Rk. auf Nitrosoverbb. wird auch von Nitrosulfinsäuren gezeigt. Die Bildung von Toluolsulfinsäure aus Toluol-

sulfochlorid durch Na_2SO_3 hat schon BLOMSTRAND beobachtet. (B. **25**. 3477. 12/12. [28/11.] 92. Greifswald.) WAGNER.

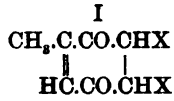
C. Willgerodt, *Zur Kenntnis aromatischer Jodidchloride, des Jodoso- und Jodobenzols.* I. *Jodidchloride.* Aromatische Jodidchloride bilden sich sehr leicht, wenn man Chlor in die Lsgg. von Jodiden, welche das J im Kern enthalten, einleitet. Die Lösungsmittel $CHCl_3$, $CrCl_4$ müssen gegen Cl indifferent sein (Jpr. **33**. 154). II. *Jodosobenzol und Derivate desselben. Jodosobenzol*, $C_6H_5.JO$, amorph, gelblich, explodiert bei 210° und entsteht aus *Phenyljodidchlorid*, durch Alkalilauge, wahrscheinlich entsteht zuerst die Säure $C_6H_5.J{<}^{Cl}_{OH}$, Jodosobenzol löst sich in Säuren und bildet damit Verbb. der Formel $C_6H_5.J(OR)_2$, wo R ein Säureradikal $CO.CH_3$ oder NO_3 bedeutet, die Verbb. lassen sich als Anhydride von Säuren mit der Säure $C_6H_5.J(OH)_2$ betrachten. — Erhalten wurden Verbb. mit Essigsäure, F. 156—157°; Propionsäure, F. 63—64°; Buttersäure, F. 68—69°; Salzsäure — die Verb. ist das Phenyljodidchlorid — und Salpetersäure. Erhitzt man Jodosobenzol an der Luft auf 90—100°, so nimmt es Sauerstoff auf u. geht in *Jodobenzol*, $C_6H_5.JO_2$, über, Nädelchen aus PAe., Nadeln aus Eg., Ameisensäure, explodiert im krystallisierten Zustande bei etwa 230°. (B. **25**. 3494—3502. 12/12. [28/12.] 92. Freiburg i. B.) WAGNER.

T. H. Clark, *Die Additionsprodukte von Benzo- und Tolnchinon*, NEF hat durch Darst. eines Dibromids und eines Tetrabromids aus Benzochinon die Annahme von zwei Paaren doppelt gebundener Kohlenstoffatome im Benzochinon sehr wahrscheinlich gemacht. Der Vf. stellte außerdem noch ein Di- und ein Tetrachlorid sowie ein Dibromiddichlorid dar. *Benzochinon* wurde in einer Ausbeute von 50—60% erhalten durch Behandlung eines Gemisches von 5 Tln. Hydrochinon und 6 Tln. gepulvertem Mangandioxyd mit 28 Tln. 25%ig. warmer verd. H_2SO_4, sofortiger Dest. mit Wasserdampf und Abkühlung des Destillates. Nach Behandlung der Lsg. des Benzochinons in Chlf. mit einem Chlorstrom unter Abkühlung scheidet sich schnell *Chinondichlorid* aus. Dasselbe bildet ein gelblichweißes, geschmack- und fast geruchloses krystallinisches Pulver vom F. 146° und zers. sich bei 185°. Durch Behandlung der Chlf.-Lsg. des Prod. mit einem trockenen Chlorstrom entsteht *Chinontetrachlorid*, farblose, flache Nadeln, die sich bei 226° unter Zers. lösen, unl. in fast allen Lösungsmitteln. *Chinondichloriddibromid* wird erhalten, wenn man man zu einer k., konz. Lsg. des Dichlorids die berechnete Menge Brom fügt. Es ist ein weißer, krystallinischer Körper, der bei 202—203° unter Zers. schm. und sublimiert.

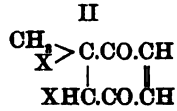
Bei der Erwärmung der Chinonadditionsprodukte mit A. spalten sie A. ab. Aus dem Dichlorid entsteht dabei Monochlorchinon, F. 57°, aus dem Tetrachlorid m- und p-Dichlorchinon und aus dem Dichloriddibromid m- und p-Bromchlorchinon. Um die Struktur der letztgenannten Verbb. festzustellen, wurde aus Chlorbenzol Chlorbrombenzol (1 : 4) und daraus Nitro-p-bromchlorbenzol bereitet. Dieses wurde in Eg.-Lsg. durch Zinkstaub zu *Amido-p-bromchlorbenzol* reduziert, welches F. 44,5° besitzt. Als Nebenprod. bildet sich dabei ein bei 220° schm. krystallinischer Körper. Das Hydrochlorid des Amido-p-bromchlorbenzols krystallisiert mit 1 Mol. W., das neutrale Sulfat wasserfrei. Durch Oxydation des Amidokörpers mit MnO_2 u. H_2SO_4 wurde derselbe in *p-Bromchlorchinon* verwandelt. Dasselbe schm. unter Zers. bei 174°, krystallisiert monoklin in Tafeln, deren spitzer Winkel 56—57° beträgt, u. ist identisch mit dem einen der aus Hydrochinondichloriddibromid erhaltenen Körper. Das *m-Bromchlorchinon* wurde dargestellt, indem Chlornitrophenol, F. 111°, durch Behandlung mit Brom in essigsaurer Lsg. in *m-Bromchlor-p-nitrophenol*, F. 139,5°, übergeführt, dieses mit Zinn und HCl zu *m-Bromchlor-p-amidophenol* reduziert und letzteres mit MnO_2 und H_2SO_4 oxydiert und mit Wasserdampf destilliert wurde. Es ist identisch mit dem zweiten durch Zers. des Chinondichloriddibromids erhaltenen

Körper, hat F. 114°, und krystallisiert aus h. W. in schwefelgelben Nadeln von stechendem Geruch.

Toluchinon wurde durch Oxydation von o-Toluidin mit MnO_2 und H_2SO_4 und Dest. mit Wasserdampf bereitet. Es wurde daraus bei Behandlung der Lsg. in Chlf. mit Chlor oder Brom *Toluchinondichlorid*, F. 135—136°, resp. *Toluchinondibromid*, F. 61—62°, erhalten. Ob die Anlagerung der Halogene auf der Äthylenseite (I) oder auf der Propylenseite (II) erfolge, wurde untersucht, indem durch Erwärmung der



I

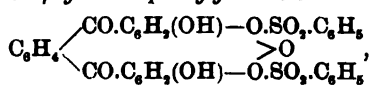


II

alkoh. Lsgg. Halogenwasserstoff abgespalten wurde. Hierbei entsteht aus dem Dibromid eln Gemisch zweier Isomeren, die durch Überführung in die Hydrochinone von einander getrennt werden konnten. F. der Hydrochinone ist 176° und 108°, der Chinone 106° und 94—95°. Die Hydrochinone sind identisch mit den von CLAUS und JACKSON dargestellten Körpern, und daraus folgt, daſs die Isomeren m- und p-Bromtoluchinone sind. Mithin muſs das Toluchinondibromid die Konstitution I besitzen, weil ein Körper der Konstitution II nur ein o-Bromtoluchinon hätte liefern können. Auch bei Zers. des Toluchinondichlorids durch Erhitzen der alkoh. Lsg. entstehen m- und p-Chlorsubstitutionsprodukte, deren Reduktionsprodukte, p- und m-Chlorhydrotoluchinon, bei 172—173° und 105—107° schm.

Leitet man trockenes HCl-Gas in eine 5%ige Lsg. von Chinon in trockenem Chlf., so scheidet sich anfänglich Chinhydron aus, indem ein Teil des Chinons unter Ausscheidung von Chlor aus der HCl in Hydrochinon verwandelt wird, und dieses mit einem Mol. Chinon sich verbindet. Bei weiterem Einleiten geht alles in Chlorhydrochinon, F. 106°, über. Beim Einleiten von trockenem HBr in eine k. 15%ige Lsg. von Toluchinon in Chlf. entsteht ein Gemisch von p- und m-Chlorhydrotoluchinon, F. 176° und 106—107°. — Vermischt man Lsgg. von Chinon u. Chlorhydrochinon in Ä. miteinander, so findet nur langsam und unter Zers. eine komplizierte Rk. statt; dagegen scheidet sich aus der Mischung der äth. Lsgg. von Chlorchinon und Hydrochinon schnell ein *Monochlorchinhydron*, $C_{12}H_9ClO_4$ aus. (AmCh. **14**. 553—76. Worcester. Mass. Lab. von NEF. Dezember 1892.) BODLÄNDER.

M. Georgescu, *Einige Schwefligsäureester der aromatischen Reihe.* Früher (**91**. I. 541) zeigte Vf., daſs man aromatische Schwefligsäureester erhält durch Einw. von $C_6H_5SO_2Cl$ auf Phenole in alkal. Lsg.; jetzt hat Vf. $C_6H_5SO_2Cl$ auf folgende, Farbstoffe bildende Phenole einwirken lassen: Alizarin, Anthrapurpurin und Galleïn. — 1. *Schwefligsäurephenylalizarinester*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O.SO_2.C_6H_5\\O.SO_2.C_6H_5\end{matrix}$, F. 182—184°. 2. *Schwefligsäurephenylanthrapurpurinester*, $C_6H_5.SO_2.O.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O.C_6H_5\\O.C_6H_5\end{matrix}$, F. 182—186°. — 3. *Dischwefligsäurediphenylgalleïnester*:



scheint sich bei 100—120° zu zersetzen. — 4. *Tetraschwefligsäuretetraphenylgalleïnester*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C_6H_2{=}(O.SO_2.C_6H_5)_2\\>O\\CO.C_6H_2{=}(O.SO_2.C_6H_5)_2\end{matrix}$, F. 187—188°. (Bull. Soc. Sciinte Fizice, din Bucuresci 1892. 213; ChZ. **16**. Rep. 373.) HEFELMANN.

Ossian Aschan, *Zur Kenntnis der Hexahydrobenzoësäure.* Vf. bemerkt zu den von MARKOWNIKOFF (S. 88) erwähnten Unterschieden in den Befunden über diese

Säure, daſs sie zum Teil in Verschiedenheiten der Thermometer begründet sein können. Läſst man das Ca-Salz lufttrocken werden, so enthält es jedenfalls nur 4 Mol. W., ob der Mehrgehalt an W. den das frische Salz zeigt, wirklich Krystallwasser ist, läſst Vf. unentschieden. Daſs bei MARKOWNIKOFF die Benzoësäure sich langsam hydrierte, liegt an unreinem Amalgam, daſs MARKOWNIKOFF's Hexahydrosäure Chamäleon ebenso schnell wie Tetrahydrosäure entfärbt, konnte Vf. nicht feststellen; daſs bei MARKOWNIKOFF's Präparat nach wiederholter Behandlung mit $KMnO_4$ die Reaktionsfähigkeit mit $KMnO_4$ verschwindet, scheint Verunreinigung durch Tetrahydrosäure anzudeuten. (B. **25**. 3658—61. 9/1. [29/12. 92.] Helsingfors. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ossian Aschan, *Über die in den Erdölen aus Baku vorkommenden Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt III.* (**91**. II. 298. 865). Vf. giebt kurz die Resultate auch seiner früheren Unterss., weil er die weitere Bearbeitung an MARKOWNIKOFF überläſst und seine Ansicht vorher klar legen will. Ausgehend von der allgemeinen Annahme, die *Naphtensäuren* seien die Carbonsäuren der Naphtene, und diese seien Hexahydrobenzole, wollte Vf. dies beweisen: 1. durch Überführung einer Naphtensäure in das zugehörige Naphten, 2. durch Identifizierung einer Naphtensäure mit einer Hexahydrobenzoësäure. Ersteres gelang, Heptanaphtencarbonsäure konnte in MARKOWNIKOFF's Oktonaphten verwandelt werden. Die Hexanaphtencarbonsäure ist aber verschieden von der Hexahydrobenzoësäure. Vf. glaubt nicht annehmen zu dürfen, daſs die Hexanaphtensäure ausnahmsweise keine Naphtencarbonsäure ist, wohl aber, daſs die *Naphtensäuren* überhaupt keine Derivate der Naphtene sind, d. h. soweit diese Hexahydrobenzole sind. Er hat noch besonders, aber vergeblich Hexahydrobenzoësäure aus dem Gemisch der Naphtene zu gewinnnen versucht. Daſs die Heptanaphtencarbonsäure in Oktonaphten durch HJ verwandelt wird, kann man durch Umlagerung erklären. Weiterhin glaubt Vf., daſs die Einheitlichkeit der Naphtene nicht bewiesen ist, daſs neben Hexahydrobenzolen auch Penta- und Tetramethylenkohlenwasserstoffe in ihm enthalten sein können. Jedenfalls aber gehört die Naphtensäure nicht zur Hexamethylenreihe. Schlieſslich wendet sich Vf. auch gegen die eigentümlichen Annahmen ZALOZIECKI's (**92**. II. 303) und stellt fest, daſs bei Oxydation von Heptanaphtencarbonsäure nur Essigsäure CO_2, Oxalsäure und etwas Bernsteinsäure, aber keine höhere Fettsäure entsteht. (B. **25**. 3661—70. 9/1. [29/12. 92.] Helsingfors. Univ.-Lab.) WAGNER.

Richard Anschütz, *Über Salicylidbildung.* (B. **25**. 3506—12. 12/12. [1/12.*] 92. Bonn. Univ.-Lab. — C. **93**. I. 153.) ARENDT.

Richard Anschütz, *Über die Darstellung von reinem Chloroform mittels Salicylidchloroform.* (B. **25**. 3512—13. 12/12. [1/12.*] 92. Bonn. Univ.-Lab. — C. **93**. I. 154.) ARENDT.

M. Schöpff, *Über einige Xanthonderivate und das o-Kresotinsäureanhydrid.* Vf. beabsichtigte, durch Einw. von NH_3 auf geeignete Xanthonderivate die entsprechenden Akridonderivate darzustellen, als Material sollten Xanthon-o-carbonsäuren dienen, die aber nicht in nötiger Menge gewonnen werden konnten. Aus *o-Kresotinsäurephenyläther*, $CH_3.C_6H_3<^{OH}_{CO.O.C_6H_5}$, entsteht nur wenig *4-Methylxanthon*, $CH_3.C_6H_3<^{O}_{CO}>C_6H_4$, Nadeln, F. 105°, K. 350—355°, und hauptsächlich *4,5-Dimethylxanthon*, $C_{15}H_{12}O_2$, F. 171—172°, das auch aus o-Kresotinsäure-o-kresyläther erhalten wurde. Als die Darstellung des Xanthons mit Acetanhydrid aus o-Kresotinsäure versucht wurde, entstand deren *Anhydrid*, $C_9H_6O_3$, F. 224—225°. Durch $KMnO_4$ entstand aus 4-5-Dimethylxanthon nur sehr wenig *4,5-Xanthondicarbonsäure*, $C_{15}H_8O_6$, Nadeln. Auch aus Gaultheriasalol konnte kein Xanthoncarbonsäuremethyläther, sondern nur Xanthon erhalten werden. (B. **25**. 3642—47. 9/1. [24/12. 92.] Berlin. Techn. Inst.) WAGNER.

H. G. Söderbaum, *Über das Verhalten einiger aromatischer Isonitrosoketone gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid.* Benzoylformoxim liefert bekanntlich (**92**. II. 54) nur ein Acetylderivat, das durch Acetylchlorid entsteht, während Acetanhydrid auch in der Kälte Benzoylcyanid liefert. Auffallend war auch das Verhalten des Acetats gegen Alkalien, durch die es nicht verseift oder in Nitril verwandelt wird, sondern mit denen es Hydroxylamin und Mandelsäure oder ein benzoinartiges Prod. liefert. Den Einfluſs von Substituenten auf diesen Reaktionsverlauf hat Vf. studiert u. gefunden, daſs sowohl p-Toluyl- als auch o-p-Xyloyl- u. p-Brombenzoylformoxim je zwei Acetylverbb. liefern. Acetanhydrid liefert in der Kälte die normalen Synderivate, $\overset{\text{R.CO.CH}}{\underset{\text{N.O.CO.CH}_3}{\|}}$, die leicht in Nitril- und Essigsäure zerfallen, weshalb sie in der Wärme nicht entstehen. Konz. Säuren spalten in Essigsäure, Säuren R.COOH und HCN, verd. Säuren in Essigsäure und Oxime. Acetylchlorid bildet zunächst chlorhaltige, sehr unbeständige Produkte, R : C(OH)Cl.CH : NOCOCH$_3$ oder R.CO.CH : NO.CO.CH$_3$,HCl, die mit W. Cl gegen OH austauschen, so daſs Acetate entstehen, die 1 Mol. W. mehr enthalten, als die normalen. Säuren verseifen sie normal zu Oximen, Alkalien bewirken tiefere Spaltung. Zunächst entsteht unter Abspaltung von N ein Ketoaldehyd, R.CO.CHO, der bei Einwirkung von Natronlauge unter Wasseraufnahme substituierte Oxyessigsäure, R.CH(OH).COOH (z. B. Mandelsäure), oder bei Einw. von Soda nach:

$$2\text{R.CO.CHO} = \text{R.CO.CH(OH).CO.CO.R}$$

ein *Formoin* bildet.

p-Toluylformoximacetat, $C_{11}H_{11}NO_3$, Tafeln aus sd. Methylalkohol, F. 67—68°; *p-Toluylcyanid*, C_8H_7NO, Prismen, F. 52°; *p-Toluylformoximacetat*, $C_{11}H_{13}NO_4$, F. 148°; *Xylolformoxim*, $C_{10}H_{11}NO_2$, Nadeln aul Bzl.-PAe., F. 94—95°, Acetat durch Acetanhydrid, $C_{12}H_{13}NO_3$, Nadeln aus sd. PAe., F. 53—54°; Acetat durch Acetylchlorid, $C_{12}H_{15}NO_4$, Nädelchen aus Chlf., F. 142°; *α-o-p-Dimethylbenzoësäure*, $C_9H_{10}O_2$, Nadeln aus verd. A., F. 126°, aus dem ersten Acetat; ebenso *Xyloylcyanid*, $C_{10}H_9NO$, Nadeln aus PAe., F. 47°. Aus dem zweiten Acetat erhält man *Dimethylmandelsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, Blättchen aus Toluol, F. 103°. *p-Brombenzoylformoxim*, $C_8H_6NBrO_2$, gelbl. Nadeln aus A., F. 164°, liefert die *Acetate*, $C_{10}H_8NBrO_3$, vierseitige Tafeln aus Methylalkohol, F. 89°, und $C_{10}H_{10}NBrO_4$, Nädelchen aus Aceton, F. 153° u. Z., aus diesem entsteht *p-Brommandelsäure*, $C_8H_7BrO_3$, Nadeln aus Bzl., F. 117—118°. Auch das Chlorid Br.C_6H_4.C(OH)Cl.CH : NO.CO.CH$_3$ wurde analysiert. (B. **25**. 3459—67. 12/12. [28/12. 92.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. W. Abenius und **H. G. Söderbaum**, *Über einige aromatische Tetraketone.* Vff. haben (**92**. II. 82) mitgeteilt, daſs HNO_2 aus dem Benzoin des Phenylglyoxals, C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5, in ein Hydrat des Diphenyltetraketons, C_6H_5.CO.C(OH)$_2$.CO.CO.C_6H_5, übergeht. Beide Verbb. u. ebenso die entsprechenden Formoine und daraus entstehenden Tetraketone, wie sie aus den Hydraten acetylierter aromatischer Isonitrosoketone durch Na_2CO_3 erhalten werden (s. SÖDERBAUM, vor. Ref.):

$$\text{R.CO.CH : NOCOCH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} =$$
$$\text{R.CO.CH(OH).CO.CO.R} + 2\text{H}_2\text{NOH} + 2\text{CH}_3\text{.COOH}$$

reagieren mit 2 Mol. Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, und zwar wirken nur die den Phenylen benachbarten Ketongruppen. Es entsteht z. B. aus dem Diphenylketon ein Dioxim, das beim Erhitzen über den F. in Benzonitril und Oxalsäure zerfällt. Auch das Benzoylformoin reagiert höchstens mit 2 Mol. Hydroxylamin, die Oxime sind nicht isolierbar, weil sofort Ringschlieſsung eintritt:

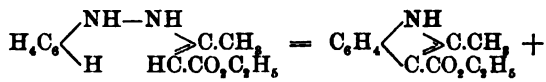
$$\underset{\text{ÖH HON}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.CH.CO.C.C}_6\text{H}_5} = \underset{\text{O——N}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.CH.CO.C.C}_6\text{H}_5} + \text{H}_2\text{O}$$

Es entstehen also Ketoazoxole, daneben in geringer Menge stickstofffreie Verbb. *Benzoylformoin*: Anhydrid des Monoxims, $C_{16}H_{11}NO_3$, Schuppen aus A. oder Bzl., F. 175°; Anhydrid des Dioxims, $C_6H_5.C(:NOH).CH.CO.C.C_6H_5$ (O——N), rhomboedrische Krystalle aus A., F. 191° u. Zers.; Verb. $C_{16}H_{16}O_4$, gelbe, rhombische Prismen aus A., ihr Acetylderivat, $C_{20}H_{18}O_5$, Prismen aus A., F. 121—122°. *Dioxim des Diphenyltetraketons*, $C_{16}H_{12}N_2O_4 + C_2H_5OH$, Prismen aus verd. A., F. (alkoholfrei) 176° u. Zers.; *p-Toluylformoin*, $C_{18}H_{16}O_4$, F. 161°; *Di-p-tolyltetraketonhydrat*, $C_{18}H_{16}O_5$, schwefelgelbe Prismen aus CS_2 mit 1 Mol. Krystall-CS_2, F. 88°, dessen Dioxim, $C_{18}H_{16}N_2O_4 + C_2H_5OH$, Blättchen aus A., F. 181° u. Zers. *Xyloylformoin*, $C_{20}H_{20}O_4$, Nadeln aus PAe., F. 155°; *Dixylyltetraketon*, $C_{20}H_{18}O_4$, scharlachrote Nadeln aus CS_2, F. 180°, dessen Dihydrat, $C_{20}H_{22}O_5$, blafsgelbe Prismen, durch Fällen der Eg.-Lsg. mit W. *p-Brombenzoylformoin*, $C_{16}H_{10}Br_2O_4$, gelber Nd., F. 180°; *Hydrat des Di-p-bromphenyltetraketons*, $C_{16}H_{10}Br_2O_5$, gelbe Nadeln aus CS_2, F. 135° u. Zers. (B. **25**. 3468—76. 12/12. [28/11.] 92. Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

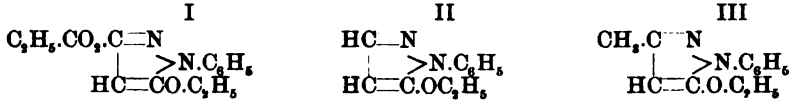
Eug. Bamberger u. **B. Berlé**, *Über Dibenzoyldiamidoäthylen*. Neben Dibenzoyldiamidoäthylen (**92**. I. 437) entsteht aus Glyoxalin durch Benzoylchlorid u. Natronlauge eine stereoisomere Verb., die auch aus dem ersteren durch kurzes Erwärmen mit Eg. gewonnen wird. Die Isomerie entspricht der zwischen Fumar- und Maleïnsäure, was auch erklärt, dafs isomere Spaltungsprodukte nur beim monocyclischen Glyoxalin, nicht aber bei bicyclischen Benzimidazolen beobachtet werden. (B. **25**. 3653—54. 9/1. [29/12. 92.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

C. Paal und **E. Fritzweiler**, *Über die o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure und ihre Derivate*. Aus m-Amidobenzoësäure und o-Nitrobenzylchlorid entsteht leicht o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure, doch kann diese nach Einführung eines Acylrestes nicht zu Chinazololylbenzoësäure reduziert werden. Die Säure selbst wird leicht durch Sn und HCl zu *m-2(n)-Indazylbenzoësäure* reduziert, aus der durch CrO_3 *o-m-Azobenzoldicarbonsäure* entsteht. Hieraus bildet Zn-Staub *o-m-Hydrazobenzoldicarbonsäure* und Sn und HCl die *o-m-Benzidindicarbonsäure* (vergl. **92**. II. 1071). *o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, gelbe Blättchen aus h. Eg., F. 170 bis 171°; $C_{14}H_{11}N_2O_4K$, F. 196° u. Zers.; $C_{14}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$, F. 100°; *o-Nitrobenzylformyl-m-amidobenzoësäure*, $C_{15}H_{12}N_2O_5$, Prismen aus Ameisen- oder Essigsäure, F. 195°; *o-Nitrobenzylacetyl-m-amidobenzoësäure*, $C_{16}H_{14}N_2O_5$, F. 239°; *m-2(n)-Indazylbenzoësäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}N—\\CH\end{matrix}>N.C_6H_4.COOH$, Nadeln, F. 211°; $C_{14}H_9N_2O_2Na$, Nädelchen; $C_{14}H_8N_2O_2.C_2H_5$, Nadeln aus A. oder Bzl., F. 92°. *o-m-Azobenzoldicarbonsäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_4$, Nadeln aus h. Essigsäure, F. 237° u. Zers.; *o-m-Hydrazobenzoldicarbonsäure*, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, Nädelchen aus verd. A., F. 206° u. Zers.; *o-m-Benzidindicarbonsäure* wurde noch nicht rein erhalten. (B. **25**. 3590—99. 9/1. [12/12. 92.] Univ.-Lab. Erlangen.) WAGNER.

Charles Walker, *Die Kondensationsprodukte von Acetessigätherhydrazid und von Oxalessigätherhydrazid*. Das Acetessigätherhydrazid giebt unter Abspaltung von A., NH_2 oder W. drei Kondensationsprodukte, das Phenylmethylpyrazolon von KNORR, den α-Methylindol-β-carbonsäureäther und Phenylmethyläthoxypyrazol. Ähnlich reagiert Oxalessigätherhydrazid, giebt aber kein Indolderivat. Um die Konstitution des von NEF bei Behandlung von Acetessigätherhydrazid mit konz. H_2SO_4 erhaltenen Indolderivates zu ermitteln, führte der Vf. die von CIAMICIAN und MAGNANINI (**88**. 1031) dargestellte α-Methylindol-β-carbonsäure durch Behandlung des Silbersalzes mit Äthyljodid in den Äthyläther über. Derselbe hat F. 131° und ist mit dem von NEF dargestellten Produkt identisch, und es ist damit erwiesen, dafs die Abspaltung von NH_2 aus dem Hydrazid nach dem Schema verläuft:



und dafs das Kondensationsprodukt nicht Indol-α-essigäther ist. Es gelang nicht, durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Oxalessigätherhydrazid ein Mol. NH_3 abzuspalten und dadurch einen analogen Körper wie aus Essigätherhydrazid zu erhalten, vielmehr wurde durch H_2SO_4 ebenso wie durch HCl-Gas in alkoh. oder essigsaurer Lsg. immer 1 Mol. W. abgespalten und hierbei *(1)-Phenyl-(5)-äthoxypyrazol-(3)-carbonsäureäthyläther*, Formel I, erhalten. Der Ä. krystallisiert in Nadeln vom F. 83—84°. Durch alkoh. Kali wird zuerst die Äthylgruppe des Carboxyls abgespalten und die bei 152 bis 153° schm. *Phenyläthoxypyrazolcarbonsäure* gebildet. Deren Bariumsalz hat 2, und deren Calciumsalz hat 4 Mol. W. Bei weiterer Einw. von KOH wird aus der Säure auch die zweite Äthylgruppe entfernt und *Phenyloxypyrazolcarbonsäure*, F. 252—253°, gebildet. Dieselbe verliert beim Erhitzen auf 205—230° CO_2, giebt aber kein Phenyloxypyrazol, sondern verkohlt. Dagegen spaltet die Äthoxysäure bei 130° CO_2 unter Bildung von *Phenyläthoxypyrazol*, Formel II, ab. Dasselbe bildet ein dunkelrotes Öl von schwacher Basicität und giebt ein krystallisiertes, hellgelbes Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{12}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, F. 141—143°.



Das nach den Angaben von FREER (**92**. I. 853) aus salzsaurem Phenylhydrazin und Acetessigester bereitete Kondensationsprod. entsteht nicht, wie FREER annimmt, unter Abspaltung von Äthylalkohol, ist also kein Isomeres des Phenylmethylpyrazolons, sondern unter Abspaltung von W. und hat die Formel III des *(1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-äthoxypyrazols*. Der Körper dest. unter Zers., seine Zus. konnte durch Unters. des krystallisierten, bei 191° schm. Doppelsalzes, $(C_{12}H_{14}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, festgestellt werden. Dafs bei der Entstehung dieses Körpers das Acetessigesterhydrazid ein Zwischenprodukt ist, geht daraus hervor, dafs das Pyrazol aus dem Hydrazid durch HCl-haltigen A. in der Kälte gewonnen werden konnte. (AmCh. **14**. 576—86. Worcester, Mass. Lab. von NEF. Dez. 1892.) BODLÄNDER.

Th. Seliwanow, *Beitrag zur Kenntnis der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure u. analoger Säuren*. I. Verbb. der Formel RCl können sowohl Chloranhydride, d. h. gemischte Anhydride von Salzsäure u. einer anderen Säure, als auch gemischte Unterchlorigsäureanhydride, d. h. Anhydride aus unterchloriger Säure u. einer anderen Säure sein. Als was man solch' einen Körper, z. B. NCl_3, NH_2NBr_2 etc., zu betrachten hat, sieht man bei der Spaltung mit W., wobei je nachdem Salzsäure oder unterchlorige Säure — erkennbar am Verhalten gegen Jodkalium — auftritt. Nach dem Vf. verdient es besondere Beachtung, dafs in Verbb. RCl das Chloratom als Radikal der unterchlorigen Säure erscheint — er legt ihm den Namen „*Chloryl*" bei —, dafür läfst sich aber nichts geltend machen, denn die unterchlorige Säure tritt erst bei der Hydrolyse auf, u. ob sie hierbei auftritt oder nicht, hängt lediglich davon ab, ob das mit dem Cl verbundene Radikal sich mit Wasserstoff oder mit Hydroxyl verbinden kann, das Chlor nimmt das Übrigbleibende. Als Amide der unterchlorigen Säure erscheinen hiernach *Chlorylsuccinimid*, $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>NCl$, von dem besonders bemerkenswert ist, dafs seine Lsg. in völlig trockenem Bzl. mit getrocknetem KJ kein J liefert, dafs aber äufserst wenig W. die Hydrolyse bewirkt; ferner *Chlorylacetamid*, $CH_3.CO.NHCl$, und die *Chlorderivate der Amine*, R.NHCl und $RNCl_2$. Zuweilen

bewirkt bei Chlorylverb. erst Alkali die Hydrolyse, in manchen — vom Vf. nicht belegten Fällen — tritt sie überhaupt nicht ein, aber die Chlorylverb. wird durch HCl reduziert.

Die Zerlegung des Dichloräthylamids, $C_2H_5.NHCl_2$, durch Alkali betrachtet der Vf. nach:

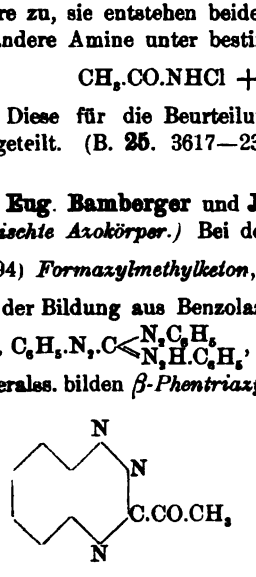
$$C_2H_5.NCl_2 + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + 2HOCl = CH_3.COOH + NH_3 + 2HCl.$$

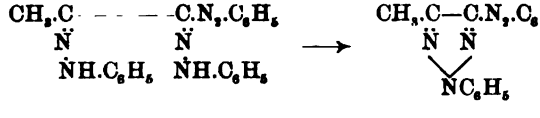
Die Beobachtung MENTSCHUTKIN's, daſs zwischen der Bildung und Zers. von Estern und Amiden Analogie besteht, trifft auch für die Verbb. der unterchlorigen Säure zu, sie entstehen beide sehr leicht. — Das Chloryl der chlorierten Amine kann in andere Amine unter bestimmten Bedingungen übertreten, z. B.:

$$CH_3.CO.NHCl + (C_6H_7)_2NH = CH_3.CO.NH_2 + (C_6H_7)NCl.$$

Diese für die Beurteilung der Rk. wichtigen Bedingungen werden aber nicht mitgeteilt. (B. **25**. 3617—23. 9/1. [26/11. 92.] Petersburg. MENTSCHUTKIN's Lab.)
WAGNER.

Eug. Bamberger und **J. Lorenzen**, *Über Formazylmethylketon. (VI. Mitt. über gemischte Azokörper.)* Bei der Einw. von alkal. Diazobenzol auf Aceton etc. entsteht (S. 94) *Formazylmethylketon*, $\left(C<\begin{matrix}N_2.C_6H_5\\N_2H.C_6H_5\end{matrix}\right).CO.CH_3$, dessen Konstitution besonders aus der Bildung aus Benzolazoacetessigsäure, aus der Überführung in Phenylazoformazyl, $C_6H_5.N_2.C<\begin{matrix}N_2.C_6H_5\\N_2H.C_6H_5\end{matrix}$, u. Essigsäure durch Diazobenzolchlorid hervorgeht. Konz. Mineralss. bilden *β-Phentriazyl-α-methylketon* u. Anilin, goldgelbe Nadeln, F. 121,5 bis 122,5°, Hydrazon, F. 202°, Schwefelammon bildet neben Anilin ein basisches Produkt, $C_9H_{11}N_3O$, F. 183°, vielleicht den zum *β-Phentriazyl-α-methylketon* gehörigen A. Phenylhydrazin erzeugt in der Kälte nur bei Verdünnung das *Phenylhydrazon des Formazylmethylketons*, schwarze Nadeln, F. 165°, das beim Schm. oder Kochen der Lsg. Anilin abspaltet und in *Phenylazomethylosotriazon* übergeht:





in der Wärme und essigsauren Lsg. bildet deshalb Phenylhydrazin gleich diese Prodd. Erwärmt man ohne Lösungsmittel, so wird N entwickelt, und man erhält die oben erwähnte Verb. $C_9H_{11}N_3O$, F. 183°, ein zweites Produkt bedarf weiterer Unters. Das **91**. II. 25 erwähnte Nebenprodukt bei der Darst. des Formazylmethylketons ist als Phenylazoformazyl erkannt worden. Beschrieben werden noch *Di-p-tolylformazylmethylketon*, $C_{17}N_4H_{18}O$, ziegelrote Nadeln, F. 153—154°; *≫a≪-p-Nitrophenyl-≫h≪-phenylformazylmethylketon*, $C_{15}H_{12}N_5O_3$, rubinrote Nadeln, F. 180° (≫a≪ = azo, ≫h≪ = hydrazo); *≫a≪-p-Tolyl-≫h≪-phenylformazylmethylketon*, $C_{16}H_{16}N_4O$, granatrote Blättchen, F. 126°; *Di-α-naphtylformazylmethylketon*, $C_{23}H_{18}N_4O$, schwarzgrüne Nadeln, F. 174,5—175°. (B. **25**. 3539—47. 12/12. [1/12.] 92. München. Lab. d. Akad. d. Wiss.)
WAGNER.

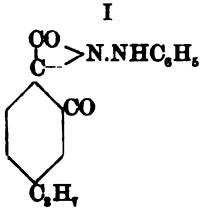
E. Bamberger, *Über die Einwirkung von Diazobenzol auf β-Ketonsäure. (VII Mitteilung über gemischte Azokörper.)* Nach PECHMANN (S. 92) wird durch Diazobenzol aus Hydrazonen der Formel $C_6H_5NH.N:C<\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$ X und Y als Hydroxylverbb.

abgespalten und durch $C_6H_5.N_2$: ersetzt, wenn X u. Y Wasserstoff, Carboxyl, Carboxäthyl oder ein Säureradikal ist. Nach Vf. beschränkt sich diese Ersetzung, die man (S. 94) der Acetessigesterspaltung vergleichen kann, auf die Fälle, in denen X und Y Wasserstoff, Carboxyl oder Säureradikal ist. Nochmalige Verss. zeigten, daſs Carboxäthyl nicht abgespalten und durch $C_6H_5.N_2$: ersetzt wird. Auch die Benzoylgruppe wird entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Maſse abgespalten. Vf. giebt ferner eine Übersicht der durch Diazobenzol aus Acetessigsäure, alkylierten Acetessigsäuren und Benzoylessigsäure, sowie deren Äthern entstehenden Produkte. (B. **25**. 3541—55. 12/12. [1/12.] 92. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

A. Wohl, *Zur Kenntnis des Diazobenzols.* (Vgl. PECHMANN S. 95.) Vf. hat als Einwirkungsprodukt von Benzolchlorid auf Diazobenzol in alkal. Lsg. *Nitrosobenzanilid* erhalten und aus verd. alkal. Diazobenzollsg. und Silbernitrat ein explosives Ag-Salz, $C_6H_5N_2OAg$, das durch JC_2H_5 in ein nicht explosives Öl übergeht, das noch untersucht wird. (B. **25**. 3631—34. 9/10. [15/12.] 92. Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Friedel und **A. Combes**, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Derivate der Camphersäure.* Durch die Einw. von Phenylhydrazin auf Camphersäureanhydrid haben die Vff. eine bei 119° schm. Verb. erhalten, der sie die Konstitution I zuschreiben. Dieselbe Verb. entsteht auch bei der Einw. von Phenylhydrazin auf den sauren Camphersäureäther, der durch direkte Ätherifizierung von Camphersäure gebildet wird. Dagegen reagiert Phenylhydrazin nicht mit Diäthyläther der Camphersäure und auch nicht mit dem durch Verseifung dieses erhaltenen Monoäthyläther. Diese Thatsachen lassen sich nicht mit der Annahme vereinbaren, daſs die Camphersäure zwei Carboxylgruppen enthalte. (BPar. [3.] **9—10**. 5. [7/12.* 92.].)

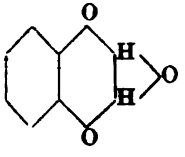
I

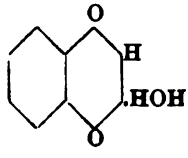


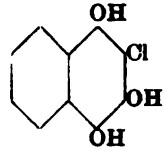
BODLÄNDER.

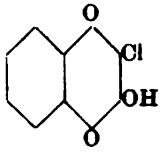
J. Abel, *Über Kondensation zwischen Formaldehyd und Naphtolen.* Formaldehyd giebt mit *α-Naphtol α-Dinaphtolmethan* das noch näher untersucht wird, u. mit *β*-Naphtol das *β-Dinaphtolmethan* (HOSAEUS **92**. II. 1074), $CH_2(C_{10}H_6OH)_2$. Beschrieben werden *Diacetat*, $C_{34}H_{28}O_4$, Nadeln aus A., F. 212—213°; Dibenzoat, $C_{34}H_{24}O_4$, Nadeln aus sd. A., F. 158—159°; *Phenylsulfonsäureester*, $CH_2(C_{10}H_6O.SO_2C_6H_5)_2$, Prismen aus A., F. 175°; *Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan*, $CH_2(C_{10}H_5OH.N:N.C_6H_5)_2$, grünschillernde Nadeln aus A., F. 127—128° und *Dinitroso-β-dinaphtolmethan*, $CH_2(C_{10}H_5[NO]OH)_2$, braune Blättchen aus A. Die alkal. Lsg. des *β*-Dinaphtolmethans wird durch Chlor- und Bromwasser, sowie Jodjodkaliumlsg. gefällt, es entsteht die Verb. $CH_2<\begin{matrix}C_{10}H_6O\\C_{10}H_6O\end{matrix}$, schwefelgelbe Blättchen, F. 168—169°. Sie wird durch Zn-Staub und Eg. zu *β*-Dinaphtolmethan reduziert und bildet das *Monoximanhydrid*, $CH<\begin{matrix}C_{10}H_6.O\\C_{10}H_6.N\end{matrix}$, gelbe Nädelchen. (B. **25**. 3477—84. 12/12. [1/12.] 92. Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

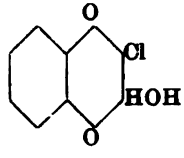
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinon IV. Über die Einwirkung von Chlorkalk auf α-Naphtochinon.* Während *β*-Naphtochinon unter intermediärer Bildung eines Dioxydiketons in das *δ*-Lakton der o-Phenylglycerincarbonsäure übergeht (**92**. I. 528. 777; BAMBERGER **92**. I. 667) entsteht beim *α*-Chinon nur das Dioxyketon, und zwar in anhydrischer Form als *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* I. Alkali verwandelt wie beim *β*-Chinon glatt und leicht in:

I 

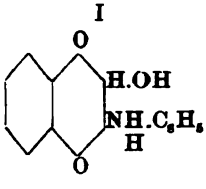
II 

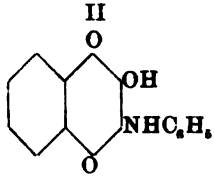
III 

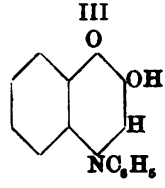
IV 

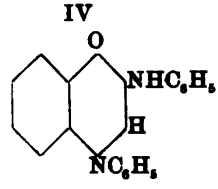
V 

Oxynaphtochinon, durch mehrstündiges Erhitzen mit W. auf 130—140° entsteht auch hier *Isonaphtazarin* (Dioxynaphtochinon), das hiernach als α-Chinonderivat erscheint. Zinnchlorür verwandelt das Diketooxyd in *Chloroxyhydronaphtochinon* III, HCl führt es in *Chloroxynaphtochinon* IV und wahrscheinlich Oxynaphtochinon über, intermediär wird Verb. V entstehen. Anilin bildet mit dem Diketooxyd in alkoh. Lag. die Verbb. I und II:

I 

II 

III 

IV 

in essigsaurer Lsg. entsteht I, III und IV, III aber als Hydroverb. Dianilid IV entsteht vorzugsweise bei Abwesenheit von W. Ohne Lösungsmittel wird nur II u. sein Hydroprodukt gebildet.

α-α-Diketotetrahydronaphtylenoxyd, $C_{10}H_6O_3$, Nadeln aus h. verd. Essig oder h. A., F. 136°; *β-Anilidooxy-α-diketotetrahydronaphtalin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH.OH\\ CO.CH.NHC_6H_5\end{matrix}$, goldglänzende Nadeln; *β-Anilidooxy-α-naphtochinon*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.OH\\ CO.C.NH.C_6H_5\end{matrix}$, tiefblaue Tafeln oder Blättchen aus heifsem Eisessig, F. 210°; *Oxynaphtochinonanilid*,

I $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.OH\\ C\,.\,\ddot{C}H\\ \ddot{N}C_6H_5\end{matrix}$ II $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C.NH.C_6H_5\\ C\,.\,\ddot{C}H\\ \ddot{N}.C_6H_5\end{matrix}$

(I), ist bekannt, ebenso *Anilidonaphtochinonanilid* (II). (B. **25**. 3599—3607. 9/1. [12/12. 92.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Adolfo Ferratini, *Trimethyltetrahydrochinolin* (vgl. **91**. II. 935). Vf. stellte das Jodhydrat dieser Base $C_6H_4C_3(CH_3)_2H_4NCH_3.HJ$ dar. Dasselbe bildet kleine Krystalle, die ohne Zers. bei 198° schm. Bei der Destillation des Jodmethylats mit Kali verläuft die Zers. einfach nach der Gleichung:

$C_6H_4C_3(CH_3)_2H_4NCH_3.CH_3J + KOH = KJ + CH_3.OH + C_6H_4C_3(CH_3)_2H_4NCH_3$.

Bei Einw. von Jodwasserstoff und Phosphor auf das Trimethyltetrahydrochinolin entsteht eine neue ölförmige Base, die Vf. in ein Nitronitrosoderivat übergeführt hat, dessen Zus. der Formel $C_{11}H_{16}N.NO.NO_2$ entsprach. Es kann daher nicht zweifel-

haft sein, daſs das Trimethyltetrahydrochinolin durch Einw. von HJ und P im geschlossenen Rohre und bei hoher Temperatur das an den N gebundene Methyl verliert und sich in eine sekundäre Base, $C_6H_4C_3(CH_3)_2H_4NH$, umwandelt, die Vf. *Dimethyltetrahydrochinolin* nennt, ohne mit diesem Namen etwas Bestimmtes über die chemische Konstitution aussagen zu wollen. Das erwähnte Nitronitrosoderivat ist das entsprechende Nitronitrosamin. (Gz. **22**. II. 417—22. 7/11. 92. Bologna. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Adolfo Ferratini, *Untersuchung über das Tetrahydroisochinolin*. Vf. hat die Zers. des Jodmethylats des Trimethyltetrahydrochinolins durch Kali in der vorausgehenden Arbeit (s. vorst. Ref.) beschrieben und untersucht nunmehr dieselbe Zers. bei dem Jodmethylat des Methyltetrahydroisochinolins. Das Tetrahydroisochinolin wurde durch Reduktion des Isochinolins nach HOOGEWERF und VAN DORP dargestellt und dann mit Jodmethyl in das Jodmethylat des Methyltetrahydroisochinolins, $C_9H_{10}NCH_3.CH_3J$, umgewandelt. Durch Behandlung dieses Jodids in wss. Lg. mit frisch gefälltem Chlorsilber erhält man das gummiartige und zerfliefsliche Chlorid u. aus diesem das Chloraurat, $C_{11}H_{16}NCl.AuCl_3$, u. das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{16}NCl)_2 PtCl_4$. Bei der Dest. des Jodmethylats des Methyltetrahydroisochinolins mit Kali erhält man eine Base, deren Chlorhydrat wieder gummiartig ist, und die selbst ölförmig ist. Mit Jodmethyl behandelt, ergiebt dieselbe ein Jodmethylat von der Formel $C_{12}H_{16}NJ$. (Gz. **22**. II. 422—30. 7/11. 92. Bologna. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Nicolai Kromer, *Studien über die Convolvulaceenglykoside*. Die Convolvulaceen sind meist windende oder kletternde Gewächse mit Milchsaft enthaltenden Sekretbehältern. Letzterer diente schon zur Zeit des HIPPOKRATES als ein mildes Purgiermittel. Nicht alle Convolvulaceen sind Arzneigewächse, alle enthalten aber in gröfserer oder geringerer Menge Harze von, soweit untersucht, glykosidischem Charakter. Diese Glykoside sind ohne Zweifel Reservestoffe zur Bildung von Kohlehydraten, und sind überhaupt beim Stoffwechsel lebhaft thätig. Die zum Beitrag der Kenntnisse der Konstitution der in der Scammonia- u. Turpethwurzel vorkommenden Harzglykoside vom Vf. durchgeführten Unterss. ergaben folgende Resultate:

A. *Radix Scammoniae*. 1. Geschichtliches. Die Scammoniawurzel u. deren Milchsaft wurden schon von HIPPOKRATES, THEOPHRAST, PLINIUS, DIOSCORIDES u. a. als Heilmittel empfohlen, und wurde das Scammoniarindenharz von den Arabern der mittelalterlichen Medizin überliefert. Der Name Scammonia kommt von *Σκάπτειν* graben, *Σκάμμα* Grube.

2. Pharmakognostisches. Die Struktur der Wurzel der Scammoniawinde, Convolvulus Scammonia L., weicht wesentlich von dem Typus dikotyler Gewächse ab und wird durch SCHMITZ darauf zurückgeführt, daſs die sekundären Fibrovasalstränge ganz derselben Entwicklungsweise wie der primäre Strang folgen, u. in dem Xylem der sekundären Stränge neue Fibrovasalstränge mit selbständigem Dickenwachstum auftreten. Das Rhizom ist korkzieherförmig gedreht, ca. 1—3 Fuſs lang, äuſserlich grau, gerippt und hier und da mit dünnen Wurzeln versehen. Im Xylem finden sich weite Gefäſse mit verholzten Holzfasern in reich entwickeltem parenchymatischem Gewebe.

3. Chemisches. Dem aus der Scammoniawurzel gewonnenen Glykoside haben SPIRGATIS und KELLER die Bezeichnung *Scammonin* gegeben, und wurde dieses vom Vf. im wesentlichen nach der Methode von SPIRGATIS dargestellt. Die Unters. desselben ergab folgendes: a. Das *Scammonin*, $C_{88}H_{156}O_{42}$ (F. 131°, nach der DRAGENDORFF'schen Methode; F. 123,68°, korr. nach der Methode von CROSS und BEVAN; $[\alpha]_D = -23{,}06°$, weiſses, amorphes Pulver; l. in A., Ä., Chlf. etc.; unl. in PAe., W.; mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung und Ausscheidung gefärbter Flocken nach einigem Stehen, welche Färbung sich auch bei den anderen Convolvulaceenharzen zeigt), ist

ein Säureanhydrid und geht durch Einw. von Alkalien unter Wasseraufnahme in die zweibasische *Scammonsäure*, $C_{22}H_{44}O_{13}$ (amorph, hellgelb, hygroskopisch, von stark saurer Rk.) über. Letztere treibt aus den Alkalicarbonaten die Kohlensäure aus und giebt mit den Alkalien und den alkal. Erden in W. l. Salze, z. B. $C_{22}H_{42}BaO_{13}$.

b. Salpetersäure oxydiert das Scammonin zu: Kohlensäure, Oxalsäure, Valeriansäure, Buttersäure und eine der Sebacinsäure isomere Säure vom F. 101°.

c. Kaliumpermanganat oxydiert das Scammonin zu Oxalsäure, Valeriansäure und *Scammonolsäure*, $C_{16}H_{30}O_3$ (F. 65,8°, wawellitartige Konglomerate aus h. A., einbasisch). Die Alkalisalze der Scammonolsäure sind ll., die Erdmetall- und Schwermetallsalze wl. oder unl., z. B. $(C_{16}H_{29}O_3)_2Ba + H_2O$.

d. Mineralsäuren spalten das Scammonin in 2 Mol. *Scammonol*, $C_{16}H_{30}O_3 + {}^1/_2H_2O$ (F. 63,77°; nach MEYER, F. 65°, Nadeln aus Ä., unl. in k. W., Charakter eines Säureanhydrids), 4 Mol. Valeriansäure und 6 Mol. einer der Mannose nahestehenden Zuckerart. Letztere giebt eine *Pentabenzoylverbindung* $C_6H_7(C_7H_5O_2)_5O_6$ (F. 63°, weifses Pulver aus Ä.), eine *Phenylhydraxinverbindung* (F. 191°, hellgelbe Nadeln), ist gärungsfähig, krystallisiert nicht, zeigt bei 19° eine spezifische Drehung von +17,78°, und reduzieren 0,007 63 g desselben 1 ccm FEHLING'sche Lsg.

B. *Jalapin* von E. MERCK, Darmstadt 1890. Das Präparat (F. 126°; $[\alpha]_D$ = −22,58°, weifs, amorph) ergab bei der Unters. dieselben Resultate wie Scammonin; Vf. erklärt jedoch die untersuchten Präparate noch nicht für identisch mit dem Jalapin der Jalapa Orizabensis, da Ursache vorhanden ist, anzunehmen, dafs manche Handelssorten von Jalapin aus Scammoniawurzel dargestellt sind. Eine Unters. mit echtem Jalapin soll noch durchgeführt werden.

C. *Radix Turpethi.* 1. Geschichtliches. Die Turpethwurzel (Fam. Convolvulaceen, Stammpflanze: Ipomea Turpethum R. BROWN) ist eine in Ostindien, den Feundschafts- und Hebridischen Inseln und Neu-Holland einheimische Winde, stand bei den alten indischen Ärzten in hohem Ansehen, wurde durch die Jalapenwurzel verdrängt und wird heute zur Bereitung des in Frankreich beliebten Purgiertrankes von LE ROY benutzt.

2. Pharmakognostisches. Die Turpethwurzel ist äufserlich graubraun, 4 bis 6 Zoll lang, walzenrund, gebogen oder gedreht. An den Bruchflächen zeigt sich ausgetretenes, gelbes Harz. Die Gefäfsbündel im Rindengewebe verfolgen selbständig ihr Wachstum; im Gegensatz zu der Scammoniawurzel finden sich in der Rinde der Turpethwurzel hierbei Holzbündel. Es sind ausschliefslich relativ langgestreckte Harzschläuche vorhanden. Die im Parenchym vorhandenen Stärkekörner zeigen keine Schichtung und haben eine kugelig abgeplattete Gestalt. Auch in den übrigen von SCHMITZ für die Turpethwurzel gemachten Angaben stimmen die Beobachtungen des Vfs. überein.

3. Chemisches: a. Die Turpethwurzel enthält zum gröfsten Teil ein in Ä. unl. Glykosid, das *Turpethin*, $C_{76}H_{128}O_{36}$ (F. 154°, resp. 146,8°; bei 100° dunkelgelb, bei 120° braun; amorph, hellgelbes Pulver, in dünner Schicht farblos, wl. in Chlf., l. in A., Eg., mit konz. H_2SO_4 schön rot, bei Zusatz von W. höher rot, dann braunschwarz, spez. Drehung bei 21° C. und 1 dm-Rohr = −30,14°), welches von dem Scammonin vollkommen verschieden ist. — b. Mit Alkalien behandelt, geht das Turpethin in die zweibasische *Turpethinsäure* (gelbe, hygroskopische, amorphe Masse) über, welche mit der Scammoninsäure nicht identisch ist. — c. Durch Salpetersäure (D. 1,38) zerfällt Turpethin in: Kohlensäure, Oxalsäure, Isobuttersäure und Sebacinsäure (F. 124,3°). — d. Kaliumpermanganat oxydiert das Turpethin zu Oxalsäure, Isobuttersäure und *Turpetholsäure*, $C_{16}H_{32}O_4$ (s. u.). — e. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Turpethin in 1 Mol. Isobuttersäure. 1 Mol. *Turpethol*, $C_{16}H_{30}O$ (F. 85,76°, federförmig, verzweigte Krystalle aus A.), 3 Mol. Traubenzucker u. eine dickflüssige, ein Silbersalz, $C_{15}H_{27}AgO_5$,

gebende, nicht isolierte Säure, welche die Gelbfärbung des Turpethins bedingt. — f. Turpethol wird durch ätzende oder kohlensaure Alkalien in *Turpetholsäure*, $C_{16}H_{22}O_4$ (F. 88,4°, blendend weifs, hart, spröde, krystallinisch, ll. in A., wl. in Ä., einbasisch) verwandelt, und ist ersteres das einfache Säureanhydrid des letzteren. Beide unterscheiden sich von dem Scammonol und der Scammonolsäure nicht nur durch das physikalische Verhalten und die prozentische Zus., sondern auch durch die aus ihnen hervorgehenden Sebacinsäuren. — Nach allem glaubt Vf., die Convolvulaceenglykoside als Verbb. des Zuckers mit den Körpern der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_3$, resp. $C_nH_{2n}O_4$ und $C_nH_{2n}O_5$ auffassen zu können, wobei die betreffenden flüchtigen Säuren nach Eigenschaft und Quantität bei den einzelnen Glykosiden verschieden sind. Hierüber werden weitere Unterss. angestellt. Schliefslich giebt Vf. in einer tabellarischen Übersicht eine Zusammenstellung der Resultate der eigenen Unterss. und jener von SPIRGATIS. (PRu. **31**. 625—30; 641—46; 657—62; 673—78; 689—94; 705—12; 721—23; 737—43; 753—58; 769—71. [4/10. bis 6/12. 92.] 12/12. 91. Dorpat. Univ.-Preisarbeit.) WACHTER.

Felix B. Ahrens, *Zur Kenntnis des Sparteïns*. Von dem bei 84° schm. (**91**. I. 926) beschriebenen *Oxysparteïn* wurden folgende Derivate dargestellt. $C_{15}H_{24}N_2O$, $HCl + 4H_2O$, $C_{15}H_{24}N_2O$, $HCl + H_2O$, F. über 220°; $C_{15}H_{24}N_2O$, $HBr + 2^1/_2H_2O$, Prismen; $C_{15}H_{24}N_2O$, $HBr + 3^1/_2H_2O$, $C_{15}H_{24}N_2O$, $HJ + H_2O$, Nadeln aus W.; $C_{15}H_{24}N_2O$, $HNO_3 + H_2O$, F. 207°, Tafeln aus W.; $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$, gelbl. Nadeln aus Ätheralkohol, F. 191—193°; $C_{15}H_{24}N_2O.CH_2Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$, rubinrot, F. 228—229° unter Zers. $POCl_3$ verwandelt Oxysparteïn in eine Base, deren Goldsalz, $C_{15}H_{22}N_2.2HAuCl_4$, bei 160—161° unter Zers. schm. Nadeln bildet. Oxysparteïn übt eine spezifische Herzwirkung, dessen Thätigkeit erhöht wird. Das durch H_2O_2 aus Sparteïn entstehende Dioxysparteïn (**87**. 1085) wurde jetzt rein erhalten, $C_{15}H_{26}N_2O_2$. Prismen aus Chlf. durch Ä, F. 128—129°; $C_{15}H_{26}N_2O_2.HBr$, F. 146—147°; $C_{15}H_{26}N_2O_2$, HJ, F. 137°; $C_{15}H_{26}N_2O_2.2HCl.HgCl_2$, Nadeln aus W., F. 193° unter Zers. Oxysparteïn wird durch H_2O_2 in Trioxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, verwandelt, nebenbei entstehen starke Säuren. $(C_{14}H_{24}N_2O_2)_2H_2PtCl_6 + 3^1/_2H_2O$, orangefarbene Nadeln u. Prismen; $C_{15}H_{24}N_2O_2$, $HAuCl_4$, Spiefse aus verd. A., F. 136—137°. (B. **25**. 3607—12. 9/1. [15/12. 92.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. Kühne, *Albumosen und Peptone*. I. *Reinigung der Peptone*. Die Trennung dieser Körper geschieht bekanntlich durch Aussalzen mit neutralem Ammonsulfat, das die Albumosen bei richtiger Ausführung vollkommen fällt, während sich die Peptone nicht ausscheiden. In manchen Fällen hat sich bei Anwendung dieses Verfahrens gezeigt, dafs die erhaltenen Peptonpräparate bei nochmaligem Aussalzen abermals Albumosefällung geben. Die schwer fällbaren Reste lassen sich zu einem Teile nur aussalzen bei alkal. Rk., zum anderen bei saurer. In dieser Erfahrung steckt der kleine Kunstgriff, dessen es zur vollständigen Entfernung der Albumosen aus den gebräuchlichen Verdauungsmischungen bedarf, und um jederzeit befriedigend dazu zu gelangen, empfiehlt sich folgendes Verfahren. Die hinreichend verd., von Albuminaten und koagulablen Stoffen befreite Verdauungslösung wird zuerst bei nahezu neutraler Rk. in der Siedehitze mit Ammonsulfat gesättigt, nach dem Erkalten von den Salz- und Albumoseausscheidungen getrennt, wieder erhitzt, nach begonnenem Sieden mit Ammoniak und Ammoncarbonat kräftig alkal. gemacht, von neuem in der Hitze mit dem Sulfat gesättigt, nach dem Abkühlen von der zweiten Albumoseausscheidung abfiltriert, zum dritten Male erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, nochmals mit dem Salze heifs gesättigt und nunmehr mit Essigsäure deutlich angesäuert, worauf eine dritte Albumosefällung hauptsächlich während des Abkühlens erfolgt.

Nicht alle durch Ammonsulfat in Peptonlsgg. bewirkten Ausscheidungen bestehen

aus Albumosen, und ebensowenig kann man behaupten, daſs alle albumosenfreien Peptone damit absolut klar bleiben. Es handelt sich hierbei um jene braunen Materien, die während des Abdampfens so vieler Substanzen tierischen Herkommens bei höherer Temperatur entstehen. Die Entstehung dieser Produkte zu vermeiden, glückte, indem Vf. durch Aufkochen sterilisierte verd. Lsgg. aseptisch bei 40—50° eindampfte. Der feste Peptonfirnis sah in diesem Falle aus wie heller Honig und blieb bei den Albumoseproben so klar wie die ursprüngliche verd. Lsg.

Zur Stütze seiner Ansicht, daſs Pepton verunreinigte Albumose sei, beruft sich PEKELHARING auf die von NEUMEISTER gefundene besondere Albumose, die durch Ammonsulfat überhaupt nicht vollkommen abzuscheiden sei. PEKELHARING ist indes selbst bei seiner Unters. nicht auf diesen Körper gestoſsen, und derselbe ist ihm daher, weil in seinen Verdauungslsgg. gar nicht vorhanden, als Argument unbrauchbar. Jedenfalls bedarf die *Neumeister'sche Albumose* erneuter Bearbeitung, da es möglich ist, daſs sie unter gewissen Bedingungen doch vollkommen durch Ammonsulfat abgeschieden und darin weiterhin unl. gefunden wird. Das ausführliche Eingehen auf die Verss. PEKELHARING's begründet Vf. mit dem Fehlen aller Angaben nicht nur über die Albumosenatur der von PEKELHARING im Pepton beobachteten Verunreinigung, sondern auch über die Menge derselben.

Die vom Vf. verwendeten Peptonlsgg. wurden durch energische und längere Verdauung gewonnen, um im Verhältnis zum Pepton möglich wenig Albumosen zu erhalten. Der Ausgangspunkt war gereinigtes Fibrin. Mit Pankreasextrakten oder Trypsinlsg. genügen 1—2 Tage, um sehr albumosenarmes Antipepton zu erzielen, aus dem jedoch die Amidosäuren u. a. entfernt werden müſsten. Es ist nicht unzweckmäſsig, dies zum Teil durch das Aussalzen selbst zu bewirken, eine oder mehrere Extraktionen des fertigen Peptons mit sd. A. bleiben freilich noch nötig. Die Erfahrung muſs indes noch lehren, ob es wirklich gelingt, Antipepton absolut frei von Amidosäuren zu gewinnen. Mit Pepsin erzielt man reichliche Peptonbildung bekanntlich nicht so leicht, es bedarf dazu groſser Mengen verd. Säure und sehr wirksamen reichlichen Enzyms. Um gröſsere Mengen Pepsinpepton (Amphopepton) zu gewinnen, fand es Vf. zweckmäſsig, das WITTE'sche Peptonum siccum erneuter Pepsinverdauung zu unterwerfen.

Umständlicher ist die Beschaffung gröſserer Pepsinmengen, die zwar in 2—3 Schweinemägen leicht zu haben sind, zunächst aber nur, indem man die Verdauungsprodukte der Schleimhaut mit in den Kauf nimmt. Diese Stoffe müssen entfernt werden, wenn man Pepton isolieren und ernsthaft untersuchen will. Manche können durch Alkoholextraktion beseitigt werden, es bleibt aber besser, sie von vornherein auszuschlieſsen, indem man aus völlig ausgedautem, sich nicht weiter dunkler färbendem Magensafte das Pepsin nebst den noch restierenden Schleimhaut-Albumosen mit Ammonsulfat direkt abscheidet.

Vf. wendet sich dann zu einer Erklärung und Besprechung verschiedener von PEKELHARING aufgestellter Behauptungen, wobei er es schlieſslich für gleichgültig erklärt, wie dieser Autor zu seinen Annahmen kam, und weshalb nur gerade die Dialyse das einzige Mittel wurde, um den Albumosegehalt in seinen Peptonlsgg. zu erkennen, denn auch PEKELHARING wird bestätigen müssen, daſs man unschwer, nicht nur mit der Trypsinverdauung, sondern auch durch Pepsin Stoffe gewinnt mit den vom Vf. angegebenen Eigenschaften der Peptone, die auch bei seiner Prüfung durch Dialyse keine Spur Albumose erkennen lassen.

II. Diffusion von Albumosen und Peptonen. Die *Heteroalbumose* diffundiert in alkal. Lsg. deutlich, obschon sehr langsam, in neutraler oder in saurer Lsg. muſs die Diffusion als ganz unerheblich bezeichnet werden. *Protoalbumose* und *Deuteroalbumose* diffundieren in W. zu flieſsendem W. sehr beträchtlich, die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt bei beiden durch geringen Säuregehalt sehr stark zu. Auf-

fallend ist, dafs die Deuteroalbumose am langsamsten diffundiert, da sie doch, wie NEUMEISTER fand, eine sekundäre Albumose u. ein Produkt fortgeschrittenerer Verdauung als die Protoalbumose ist. Der Unterschied ist noch in saurer Lsg. bemerkbar, während aber die Geschwindigkeit bei der schwerer diffundierenden Deuteroalbumose durch die Säure fast um das $2^1/_2$-fache zunimmt, steigt sie bei der schnelleren, der Protoalbumose, nur um das $1^1/_2$-fache. Die Differenz in der Diffusion der Peptone gegen die Albumosen ist sehr ersichtlich. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist etwa 5-mal so grofs, wie die der Deuteroalbumose, $2^1/_2$-mal wie die der Protoalbumose. Die Peptonpräparate waren nicht ganz rein, an reineren wird die Diffusion der Peptone vermutlich noch gröfser gefunden werden. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung zwischen Pepsin- und Trypsinpepton.

III. Albumosen und Bakterien. Nur eine von Spaltpilzen gebildete oder veränderte Albumose ist genauer untersucht, das *Tuberkulin* von R. KOCH. Die KOCH'sche Albumose unterscheidet sich von der durch Verdauung gewonnenen in mancher Beziehung, z. B. nach den Analysen von BRIEGER und PROSKAUER durch einen niedrigeren C-Gehalt. Ein weiterer Unterschied, auf den das meiste Gewicht gelegt werden mufs, liegt in der partiellen Fällbarkeit des Tuberkulins durch richtig bemessene Essigsäure. Als Hauptbestandteile des KOCH'schen Tuberkulins ergeben sich Albumose, Pepton, Tryptophan und eine indolverdächtige Substanz. Über das Pepton befindet sich Vf. im Widerspruche mit W. HUNTER, während er mit diesem Autor besonders in der Bezeichnung der KOCH'schen Substanz als eines Albumosengemenges mit überwiegender Deuteroalbumose übereinstimmt.

Weil das Tuberkulin eine Albumose oder ein Albumosengemenge ist, kann fast mit Sicherheit vorausgesetzt werden, dafs es verschieden ausfällt bei wechselnder Zus. des Handelspeptons, das von den Fabrikanten als Nährboden benutzt wird. Diese käuflichen Peptone sind bekanntlich der Hauptmenge nach nicht, was ihr Name besagt, sondern Gemenge mehrerer Albumosen mit mehr oder weniger Peptongehalt. Manche enthalten das durch die Bromfärbung leicht kenntliche Tryptophan. Das Tryptophan des Tuberkulins kann also ebenfalls aus dieser Quelle stammen, so gut wie ein grofser Teil seiner Albumosen und des Peptons, und man ist nicht sicher, ob das Gleiche nicht auch für die indolähnliche Substanz und andere weniger geprüfte Stoffe gilt. Aus diesen Gründen hat Vf. die Produkte einiger Kulturen von Tuberkelbacillen untersucht, die auf reiner Protoalbumose aus Fibrin gewachsen waren. Nach diesen Verss. scheinen die Tuberkelbacillen aus Protoalbumose wirklich Deuteroalbumose und Spuren von Pepton zu bilden, ferner Tryptophan und die indolverdächtige Substanz.

Vergleicht man das hier Gefundene mit dem am KOCH'schen Tuberkulin Beobachteten, so ergiebt sich als sicherer Unterschied eine gröfsere Menge Protoalbumose und vielleicht im Verhältnis zu den Albumosen eine geringere Menge der übrigen Produkte mit Ausnahme der deutlicher angezeigten indolähnlich reagierenden Substanz. Im Ganzen gleicht die Albumosezers. der tryptischen, doch stimmt die Abwesenheit des Tyrosins und die Anwesenheit der indolartigen Substanz nicht damit. Geht die Deuteroalbumose als die sekundäre aus der Protoalbumose hervor, und ist sie es, welche die weiteren Prodd. liefert, so darf man schliefsen, dafs das KOCH'sche Tuberkulin aus einem Nährboden stammt, der Deuteroalbumose vermutlich vorwiegend enthält.

Zur Orientierung über das Verhalten der Protoalbumose gegen Bakterien im allgemeinen hat Vf. Bacillus subtilis und prodigiosus herangezogen. Beide sind dem Tuberkelbacillus an zersetzender Wirkung auf Albumosen quantitativ aufserordentlich überlegen. Dagegen sind die chemisch erkennbaren Produkte dieselben. In keinem Falle waren aber der für gewisse Stadien der Fäulnis so charakteristische H_2S oder Sulfide zu bemerken, vielleicht im Zusammenhange mit dem Auftreten des Trypto-

phans, das nach STADELMANN's Unterss. schwefelreich ist und erst intensiverer Fäulnis weicht. (ZB. **29**. 1—40. 1/1. Heidelberg.) SACHSSE.

C. Schall, *Notiz über Brasilinmethyläther* (**88**. 1549). Um die Priorität bezüglich Auffindung der Reaktionsfähigkeit des Brasilinmethyläthers auf Acetanhydrid zu wahren, teilt Vf. vorläufig mit, dafs Einw. erfolgt. Es erscheint also wahrscheinlich, dafs der Ä. ein Trimethylderivat ist. (B. **25**. 3670—72. 9/1. [19/12. 92.] Zürich. Univ.-Lab. MERZ's Abteil.) WAGNER.

Analytische Chemie.

Max Jolles, *Über die Zentrifuge im Dienste der Harnuntersuchung, sowie über einige neue Harnuntersuchungsmethoden.* Die annähernde *Eiweifsbestimmungsmethode Essbach's* versagt bei Harnen, welche sehr zähflüssig sind, oft vollständig, weil sich ein Teil des Eiweifses nach 24-stünd. Einw. des Pikrincitronensäuregemisches auf der Oberfläche des Harnes ausscheidet. Vf. hat nun versucht, diese Übelstände durch Anwendung der von LITTEN empfohlenen STENBECK'schen Handzentrifuge zu beseitigen. Die Resultate waren wenig befriedigend, da die geringste schnellere oder langsamere Drehung der Zentrifugenkurbel schon wesentliche Schwankungen in der Absetzung des Albuminniederschlages hervorbrachte. Richtige Resultate sind nur dann zu erwarten, wenn der Handbetrieb der Zentrifuge durch einen konstanten Motorbetrieb ersetzt wird. (Forts. folgt.) (PP. **26**. 2—5. Wien. Lab. von M. u. A. JOLLES.) HEFELM.

Starting, *Zur Härtebestimmung des Wassers.* Vf. hält SCHLOSSER gegenüber (S. 128) die Zulässigkeit der von ihm vorgeschlagenen (l. c.) vereinfachten Methode der Härtebestimmung aufrecht. Statt Härtegrad von 2,0 mufs es im Referat (l. c.) Härtegrad von 20 heifsen. (ApZ. **8**. 11.) MUHLERT.

C. Luckow, *Unterschwefligsaures Natrium und übermangansaures Kalium.* (Ein mafsanalytischer Versuch.) $Na_2S_2O_3$ wird sowohl in sauren, wie auch in alkal. Lsgg. durch $KMnO_4$ in Na_2SO_4 und unterschwefelsaures Na oxydiert. In den oxydierten Lsgg. giebt das unterschwefelsaure Na mit $BaCl_2$ l. unterschwefelsaures Ba u. NaCl. Die genannte Rk. ist zur mafsanalytischen Verwendung geeignet. — Zur Ausführung versetzt man eine titrierte $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. mit so viel titrierter $KMnO_4$-Lsg., dafs nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 oder HNO_3 oder nach dem Zusatz von NaOH oder KOH, nach dem Erhitzen u. Sd. der Mischung $KMnO_4$ oder die höheren Oxyde des Mn noch in der Lsg. vorhanden sind, und titriert die saure oder angesäuerte Lsg. mit Oxalsäure zurück. Die alkal. Lsgg. dürfen übrigens nur kurze Zeit gekocht werden. 0,0248 g $Na_2S_2O_3$ würden brauchen 0,0016 g O zur Oxydation zu Na_2SO_4, thatsächlich werden jedoch auf 2 Atome S nur 5 Atome O verbraucht. (ZA. **32**. 53—57. Köln-Deutz.) HEFELMANN.

Leo P. Marchlewski, *Kritische Studien über die Sulfidschwefelbestimmungsmethoden.* Vf. hat die wichtigsten bis zum Jahre 1892 veröffentlichten Sulfidbestimmungsmethoden einer kritischen Prüfung unterworfen. Aus der grofsen Zahl der Verff. scheint hervorzugehen, dafs sich im allgemeinen keine Methode einen weiteren Anwendungskreis erworben hat.

A. *Indirekte Methoden.* Der Sulfidschwefel wird zu SO_3 oxydiert und samt der zugleich etwa vorhandenen SO_3 durch Fällung mit $BaCl_2$ als $BaSO_4$ bestimmt. In einer anderen Portion zers. man das Sulfid mit H_2S, verjagt den H_2S durch anhaltendes Kochen und fällt SO_3 auf bekannte Art. Die direkten Verff. arbeiten erheblich schneller als die indirekten und sind im allgemeinen da vorzuziehen, wo es auf die Kenntnis des Sulfat-S weniger ankommt. — Als Vergleichsobjekt diente Vf. ein Witkowitzer Schlackencement, dessen Sulfidgehalt nach zwei absolut sicheren Verff., nämlich indirekt durch Oxydation mit Königswasser und direkt jodometrisch ermittelt worden war. — 1. Oxydation mit Königswasser. Die Oxydation wurde

genau nach dem von LUNGE für die S-Bestimmung in Pyriten angegebenen Verf. (vgl. Taschenbuch f. Sodafabrikanten) ausgeführt. Durch besondere Verss. wurde ermittelt, dafs im Momente des Zusatzes des Säuregemisches Verluste an H_2S nicht eintreten. Der Sulfid-S wurde zu 1,260% gefunden, nach der direkten jodometrischen Methode zu 1,255%; das Mittel der indirekten und direkten Methoden betrug also 1,257%. — 2. Oxydation mit Cl. a. In saurer Lsg. Die Methode von TAMM in der Modifikation von v. REIS (Oxydation durch $KClO_3$ in stark salzsaurer Lsg.) lieferte recht gute Resultate: 1,265 und 1,270% S. Betreffs der Modifikation von STORER (Oxydation durch $KClO_3$ bei Ggw. von konz. HNO_3) hat Vf. Verss. nicht angestellt; nach den Angaben von PEARSON und BOWDITCH liefert sie sichere Resultate. — b. In alkal. Lsg. Genaue Resultate wurden nicht erhalten: 1,157—1,182 bis 1,164%; für durch Säuren nicht zersetzbare Schlacken ist die im übrigen umständliche Methode nicht zu empfehlen. — 3. Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure. Das Verf. von R. FRESENIUS (Quant. chem. Anal. I. 510) ergab völlig exakte Werte: 1,265—1,268%, erscheint jedoch langwieriger als die Königswassermethode. Will man bei der vollständigen Cementanalyse Fe in dem Nd. von Sesquioxyden und von $CaCO_3$ bestimmen, der vor dem Fällen des $BaSO_4$ erhalten wird, so ist zu bedenken, dafs bei der Königswassermethode und den Chlormethoden während der Oxydation und dem Adampfen mit konz. HCl eine Spur Fe als $FeCl_3$ verflüchtigt wird. — 4. Oxydation mit Br. WAAGE wendet das Br vornehmlich in folgenden drei Formen an: als freies Br, als Bromwasser und als Bromsalzsäure. Das Br mufs durch Dest. in einem Apparat ohne irgend eine Kautschukverbindung gereinigt werden. Bei der Prüfung des Verf. ergab sich, dafs die Resultate zwar häufig genau ausfallen, in anderen Fällen aber leicht zu niedrig sind, so dafs man sich nicht sicher darauf verlassen kann. Fe wird, entgegen den Befürchtungen BODEWIG's, nicht verflüchtigt. Für Schlackencemente aller Art ist die CAMPBELL'sche Modifikation des Br-Verf. nicht geeignet. — 5. Oxydation mit H_2O_2. Bei Schlackencementen ist die Oxydation nicht nur langwierig, sondern auch unvollständig: 1,168—1,159—1,172%. — 6. Oxydation mit $KMnO_4$. Das von CLOEZ und GUIGNET (FRESENIUS, Quant. chem. Anal. 6. Aufl. II. 298) besonders für die Analyse des Schiefspulvers empfohlene Verf. gab genaue Resultate: 1,271—1,268—1,257—1,259%, erwies sich jedoch als sehr zeitraubend. — 7. Oxydation auf trockenem Wege nach FRESENIUS. Das zu den genauesten Methoden gehörige Verf. ergab: 1,273%.

Selbst die genauesten Sulfidbestimmungsmethoden auf indirektem Wege: die Königswasser-, die Chlorat- u. die FRESENIUS'sche Methode haben wegen ihrer langen Ausführungsdauer nur beschränkte Anwendung gefunden. Da der Oxydationsprozefs nicht abgekürzt werden kann, so ist nur von der Einführung schneller SO_3-Bestimmungsmethoden Zeitersparnis zu erwarten. Mit Rücksicht prüfte Vf. die diesbezüglichen Verfahren.

Gasvolumetrische und mafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure. Geprüft u. verglichen wurden: die gasvolumetrische Methode von BAUMANN und die mafsanalytischen Methoden von CLEMM, WILSING, GAWALOVSKI, KNÖFLER, BOHLIG u. ANDREWS. — 1. BAUMANN's gasvolumetrisches Verf. (91. I. 761. 1001) wurde als völlig unbrauchbar befunden. — 2. Methode von CLEMM. Ergab hinreichend genaue Resultate, liefert aber zu niedrige Resultate bei Ggw. von NH_4-Salzen, die sich bei der Analyse von Schlacken- und Portlandzementen nicht vermeiden lassen. — 3. Methode von WILSING. Die neutrale Sulfatlsg. wird mit überschüssigem $BaCl_2$ gefällt und der Überschufs an $BaCl_2$ mit Na_2CO_3 und Phenolphtaleïn zurücktitriert. Gegenüber der Gewichtsanalyse 0,2—1,0—0,6% Differenz, trotzdem ist das Verf. sehr brauchbar für manche Zwecke. — 4. Methode von GAWALOVSKI. Beruht auf demselben Prinzip. Bei Zementen kann SO_3 nur in dem Filtrat vom $CaCO_3$ und den Sesquioxyden bestimmt werden, bei Ggw. von NH_4-

Salzen ist statt des Phenolphtaleïns Lackmoid als Indikator zu wählen und bei monochromatischem Lichte zu titrieren. Das Verf. ist nur annähernd genau. — 5. Methode von BOHLIG. Prinzip: Alkalisulfate setzen sich bei Ggw. von $BaCO_3$ und überschüssiger CO_2 nahe der Siedehitze in $BaSO_4$ und Alkalibicarbonate um; letztere bestimmt man nach Absättigen der barytlösenden CO_2 (durch $Ba(OH)_2$) durch Titrieren mit N.-Säure. Die Methode arbeitet nicht schnell, versagt bei Ggw. von NH_4-Salzen und giebt Fehler bis zu 1% des Gesamtbetrages an SO_3. — Modifikation des BOHLIG'schen SO_3-Bestimmungsverfahrens. Vf. fällt die von Erdalkalien, Erden etc., freie SO_3-haltige Fl. mit gefälltem $BaCO_3$, erhitzt zum Sieden und leitet CO_2 ein. Es bildet sich Ba-Bicarbonat, das sich mit Alkalisulfat in $BaSO_4$ und Alkalibicarbonat umsetzt. Nach $^1/_2$ Stunde unterbricht man den CO_2-Strom, verjagt die gel. CO_2, filtriert und titriert das Filtrat mit $^1/_5$-Normal-HCl u. Methylorange. — 6. Methode von KNÖFLER. Die mit Phenolphtaleïnmethylorangelsg. u. mit $^1/_5$-Normal-HCl eben sauer gemachte Lsg. wird aufgekocht und mit einigen $^1/_{10}$ ccm $^1/_5$-Normal-Na_2CO_3-Lsg. versetzt bis zur deutlich alkal. Rk. Nun läßt man $^1/_5$-Normal-$BaCl_2$-Lsg. zufließen bis zur Entfärbung, setzt von letzterer noch 1 ccm zu, kocht wieder auf und titriert mit $^1/_{10}$-Normal-Na_2CO_3-Lsg. bis zur alkal. Rk. Nach dem Filtrieren titriert man das Filtrat mit $^1/_5$-Normal-HCl zurück. Die verbrauchten Kubikzentimeter $BaCl_2$-Lsg. + HCl minus der verbrauchten Kubikzentimeter Na_2CO_3 mit 0,008 multipliziert, geben Gramm SO_3. Bei Ggw. von NH_4-Salzen versagt das Verf. Resultate nur bis auf 1% genau. — 7. Methode von ANDREWS. Diese ist anwendbar bei Ggw. von Mg-, Ca-, Al-, Zn-, Fe^{III}-, Ni-, Co- und Ag-Salzen. Die Sulfatlsg. wird mit überschüssiger Lsg. von $BaCrO_4$ in HCl versetzt, die Lsg. mit NH_3 oder $CaCO_3$ neutralisiert und im Filtrate nach dem Ansäuern mit HCl u. Zusatz von KJ das freie J bestimmt (Fehlerquellen, vgl. ASBOTH **92**. II. 265. D. Ref.). — Das Verf. lieferte ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse und arbeitete sehr schnell. In Zementen scheidet man Fe am besten durch NH_3 ab, da NH_4-Salze nicht stören.

B. *Direkte Methoden.* Untersucht und verglichen wurden 11 Methoden. Als Apparat zur Zers. der Sulfide empfiehlt Vf. vor allen anderen den CLASSEN'schen, als Absorptionsrohr das Zehnkugelrohr von LUNGE. Die Zers. des Schlackenzementes geschah mit 1 : 10 verd. HCl, das Verdrängen des H_2S aus dem Entwickelungsapparat mit CO_2 oder H, welche durch $KMnO_4$-Lsg. gewaschen wurden.

1. H_2O_2-Methode nach GEORGE CRAIG und CLASSEN. Resultate äußert genau: 1,260—1,255—1,262—1,255%. — 2. Jodometrische Methode. Zur Titerstellung der $Na_2S_2O_3$ empfiehlt Vf. das Verf. von FRESENIUS (mit J) das Verf. VOLHARD's (mit $K_2Cr_2O_7$) und das zuerst von BUNSEN, später von TOPF und GRÖGER empfohlene Jodatverfahren; auch das neuerdings von BAUMANN verbesserte gasvolumetrische Verf. erwies sich als brauchbar. In Übereinstimmung mit FRIEDHEIM konstatierte Vf. gegenüber CLASSEN, daß bei Anwendung hinreichend verd. J-Lsgg. zur Absorption des H_2S, der sich ausscheidende S kein J zurückhalte. Resultate vorzüglich: 1,259 — 1,253 — 1,258 — 1,254 — 1,252%. — 3. HNO_3-Methode von C. MÜLLER. Die Oxydation des H_2S war bei Anwendung k. konz. HNO_3 unvollständig (1,150—1,189—1,192%), bessere Resultate wurden erhalten, wenn der Absorptionsapparat auf 80° erwärmt wurde (1,249—1,252); indes auf diese Weise wird das Verf. sehr umständlich. — 4. Königswassermethode. Diese langwierige Methode ergab genaue Resultate: 1,258—1,262%. — 5. Kaliumpermanganatmethode nach PETER. Ergab zu hohe Resultate, da $BaSO_4$ etwas $MnSO_4$ mit niederreißt. — 6. Erste Methode von DE KONINCK. H_2S wird hierbei durch 2%ige $AgNO_3$-Lsg. geleitet, Ag_2S abfiltriert, mit Bromwasser digeriert u. im Filtrate von AgBr wie üblich SO_3 gefällt. Resultate genau: 1,252—1,258%. — 7. Zweite Methode von DE KONINCK. $AgNO_3$ wird hier durch ein Gemisch von $Hg(CN)_2$

und NH_4Cl ersetzt und dadurch ein schnelleres Arbeiten erzielt. Resultate genau: 1,247—1,262%. — 8. Methode von Weil. Beide Modifikationen der Kupfermethode Weil's erwiesen sich als unzuverlässig, u. Vf. stimmt der abfälligen Kritik C. Friedheim's in allen Stücken bei. — 9. Methode von v. Berg. H_2S wird in 5%iger $ZnSO_4$-Lsg. absorbiert und das entstehende ZnS nach folgender Gleichung umgesetzt:

$$ZnS + 2HCl + 2J = ZnCl_2 + 2HJ + S.$$

Resultate recht befriedigend: 1,242—1,257.

Kolorimetrische Methoden. 1. Verfahren von Osmond. Zur Absorption des H_2S leitet man diesen in einen Kugelapparat, dessen einzelne gleich grofse Kugeln gleiche bestimmte Mengen $AgNO_3$-Lsg. enthalten. Man kennt die Menge des von einer Kugel absorbierbaren H_2S u. leitet die Entw. so langsam ein, dafs in der nächstfolgenden Kugel nicht eher eine Ag_2S-Fällung eintritt, bis in der vorhergehenden alles Ag niedergeschlagen ist. Man hat daher nur nötig, die geschwärzten Kugeln zu zählen. Das Verf. liefert nur gute Resultate, wenn in 2—3 Sekunden je eine Gasblase durch den Apparat streicht, und beansprucht für 0,1 g Substanz ca. 2 Stunden, bietet also keine Vorteile vor anderen direkten Verff. — 2. Verfahren von Hardy und Arnold. Beruht auf demselben Prinzip wie das vorhergehende: jeder Absorptionscylinder enthält die zur Fällung von 0,01% S in 2 g Stahl erforderliche Menge Pb-Lsg. Auch hier werden genaue Resultate nur unter einem gröfseren Aufwand an Zeit erlangt.

Kritische Studien über die Verff. von Sauer, Zulkowsky, Jannasch, Gröger, Föhr und Treadwell will Vf. später veröffentlichen. (ZA. **32**. 1—45. Zürich. Polytechnikum. Lab. von Lunge.) Hefelmann.

Eduard von Keussler, *Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose.* Vf. hat das von F. Hess modifizierte Lunge'sche Verf. weiter abgeändert u. bedient sich eines Hofmann'schen Eudiometers dessen Ende *b* (Fig. 15) trichterförmig erweitert ist.

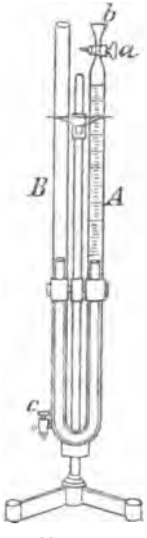


Fig. 15.

Ausführung: 0,15—0,16 g Nitrocellulose wägt man in einer Hülse aus Cigarettenpapier ab u. wirft die zusammengebogene Patrone so ein, dafs sie in den Schenkel *A* zu liegen kommt. Dann füllt man den Apparat mit Hg, schliefst *a* und läfst aus *B* durch *c* Hg ablaufen, um die Luft aus der Patrone zu pumpen. Die Patrone kommt unterhalb der im Eudiometer eingeschm. Pt-Drähte, völlig von Hg umgeben, zu liegen. Nachdem sich in *A* möglichst viel Luft angesammelt hat, füllt man *B* mit Hg und drängt die Luft durch *a* heraus. Nach öfterer Wiederholung dieser Prozedur gieſst man 5 ccm H_2SO_4 in den Trichter bei *b* und läfst durch Öffnen von *c* so viel Hg abfliefsen, als H_2SO_4 hinzukommt. Gewöhnlich entsteigen jetzt der Patrone noch einige Luftbläschen, die man durch Nachfüllen von *B* mit Hg herausdrängt. Nun schliefst man *a*, wartet ca. 10 Minuten, bis die Nitrocellulose gel. ist, und schüttelt dann wie folgt: Man schliefst mit der inneren rechten Handfläche die Öffnung von *B* und nimmt den Trichter von *A* zwischen den zweiten und dritten Finger während der Daumen *a* andrückt. Das untere Ende des Eudiometers mit dem Stativ hält man mit der linken Hand. Der möglichst vertikal gehaltene Apparat wird in kräftigen, kurzen Stöfsen nach oben geführt. Die weitere Ausführung geschieht in bekannter Weise. —

Verluste an NO sind nach obigem Verf. ausgeschlossen, ebenso ein Zutritt von Luft, und die H_2SO_4-Menge ist auf ein Minimum reduziert, was bei dem meist Fe-haltigen Pyroxylin von besonderem Werte ist. Das ohne Klebstoff dargestellte Cigarettenpapier (von KOILU und Co., St. Petersburg) entwickelt bei Ggw. von Hg mit H_2SO_4 keine Gase. (ZA. **32**. 51—53. Privat-Pyroxylinfabr. „Silotwor".) HEFELMANN.

Wilh. Schindler, *Beitrag zur Schwefelbestimmung im Eisen nach der Schwefelwasserstoffmethode.* MEINEKE (**88**. 912) hatte behauptet, dass durch Salzsäure nicht immer sämtlicher Schwefel als H_2S entbunden werde, sondern der in HCl unl. Rückstand häufig auch noch Schwefel enthalte, mithin noch besonders untersucht werden müsse. Vf. hat nun gefunden, dafs dies nicht der Fall ist, wenn man zur Zersetzung eine Salzsäure von der D. 1,19 anwendet, während in der That, bei Anwendung dünnerer Säure von D. 1,10, wie MEINEKE sie benutzte, der ungelöste Rückstand häufig noch beträchtliche Mengen Schwefel enthält. (ZAng. **93**. 11.) MUHLERT.

N. v. Lorenz, *Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur.* Bei der Fällung von P_2O_5 als $MgNH_4PO_4$ in Ggw. von nur 0,5% Citronensäure wurden stets einige Milligramme P_2O_5 weniger gefunden, als bei Abwesenheit von Citronensäure. Eingehende Verss. über die Ursache dieser Erscheinung lieferten den Beweis, dafs auch bei tropfenweisem Zusatz der Magnesiamixtur zur stark ammoniakalisch gemachten Phosphatlsg. MgO in den Nd. von $MgNH_4PO_4$ eingeht. Präzise P_2O_5-Bestimmungen mit Magnesiamixtur lassen sich nur ausführen, wenn man der Phosphatlsg. ca. 2% — oder mehr — Citronensäure in Form von NH_4-Citrat zufügt und dann die Magnesiamixtur aus einer Pipette mit enger Ausflufsöffnung unter tüchtigem Umrühren zufliefsen läfst. Enthält eine Phosphatlsg. 50 ccm oder mehr der üblichen Ammoncitratlsg., so ist das langsame Eintröpfeln der Magnesiamixtur entbehrlich. (ZA. **32**. 64—67. Wien. K. K. landw.-chem. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Fred. Neher, *Die rasche Methode zur vollständigen Fällung des Arsens als Pentasulfid und zur Trennung desselben von Wismut, Blei, Antimon und ähnlichen Metallen.* Das Verf. knüpft an die Methode von LE ROY W. MC. CAY'S (**92**. II. 672) an. Aus stark salzsauren Lsgg. von As_2O_5, Pb, Bi, Cd u. Sb wird bei Einw. von H_2S nur As, und zwar quantitativ als As_2S_5 gefällt. Die zu fällende Lsg. mufs auf 1 Teil W. wenigstens 2 Teile konz. HCl (D. 1,2) enthalten. Die Rk. mit H_2S vollzieht sich wahrscheinlich in folgenden vier Phasen:

$$\text{I. } As_2O_5 + 10HCl = 2AsCl_5 + 5H_2O;$$
$$\text{II. } AsCl_5 + H_2S = AsCl_3S + 2HCl;$$
$$\text{III. } AsCl_3S + 3H_2O = H_3AsO_3S + 3HCl;$$
$$\text{IV. } 2H_3AsO_3S + 3H_2S = As_2S_5 + 6H_2O.$$

In die stark salzsaure Lsg. mufs ein ununterbrochener, rascher Strom von H_2S $1^1/_2$ Stunden eingeleitet werden; zumeist ist die Fällung schon in $^3/_4$ Stunde beendet. Im Zweifelsfalle schliefst man den Kolben fest u. läfst 1—2 Stunden stehen. Das Filtrat rieche stark nach H_2S. Die Fällung hat in der Kälte zu erfolgen, eventuell unter Abkühlung; auch das Mischen der wss. As_2O_5-Lsg. mit konz. HCl soll deshalb allmählich geschehen. — Die vorschriftsmäfsig bereitete As_2O_5-Lsg. bleibt unter Einw. von H_2S $^1/_2$ Minute klar, wird dann grün und trübt sich unmittelbar darauf. Der anfangs fein verteilte weifse Nd. wird gelb und flockig, läfst sich im GOOCH'schen Tiegel leicht abfiltrieren, durch W. von HCl und H_2S und durch mehrmaliges Auswachsen mit h. A. von S befreien. — Resultate exakt. (ZA. **32**. 45—51. Princeton. New-Jersey U. S. A. Universität.) HEFELMANN.

A. F. Holleman, *Die Kalibestimmung nach der Methode Lindo-Gladding.* TH. BREYER u. H. SCHWEITZER hatten kürzlich (Seite 137) die in Amerika offiziell

eingeführte LINDO-GLADDING'sche Methode, die Vf. auf dem 1891er internationalen Landw. Kongreſs im Haag als zuverlässig empfohlen, einer scharfen Verurteilung unterworfen. Dem gegenüber weist Vf. zunächst darauf hin, daſs den von BREYER und SCHWEITZER zitierten Analysen der-amerik. Versuchsstationen verschiedene Kainitproben zu Grunde gelegen haben, da schon im Wassergehalt sehr bedeutende Differenzen hervortreten. Der Vergleich der offiziellen Methode (der von FRESENIUS) mit der von LINDO-GLADDING ergab Vf. bei Kainit folgende Resultate:

	1	2	3	4	5	6	7	8
FRESENIUS	11,11	14,32	11,25	12,79	13,85	12,70	12,45	12,28
LINDO-GLADDING	11,05	14,42	11,44	12,99	14,09	12,80	12,55	12,33

Die Unterss. der K_2PtCl_6-Ndd. von 7 und 8 ergab die Abwesenheit von NH_3, H_2SO_4, Ca und Mg. Zum Auswaschen mit 80 Vol.%ig. A. genügten 46—50 ccm, zum Auswaschen mit NH_4Cl 25 ccm und zum zweiten Auswaschen mit A. 25—23 ccm. Aus diesen Verss. geht hervor, daſs die Verwendung von 420 ccm Wasch-A. unnötig ist, u. daſs das Verf. zuverlässige Resultate liefert. BREYER u. SCHWEITZER haben trotz der enormen Mengen A. beim ersten Auswachsen doch nicht alles l. Pt-Salz entfernt; farbloses Ablaufen des A. ist durchaus kein Kriterium dafür. Es hatte sich infolge dessen $(NH_4)_2PtCl_6$ gebildet, dessen Ggw. BREYER u. SCHWEITZER im Nd. konstatierten. Dadurch erklärt sich zugleich, warum nur eine Differenz von 0,6% gegen das Verf. von FRESENIUS gefunden wurde, anstatt von 1,46%, wie die Analyse der Waschflüssigkeiten ergab. — Vf. hält nach wie vor die LINDO-GLADDING'sche Methode für brauchbar. (ChZ. **16**. 1920—21.) HEFELMANN.

Hans Schulze, *Eine Bemerkung zur Eisenrhodanidreaktion.* R. FRESENIUS (Qualit. Analyse) hat schon darauf hingewiesen, daſs Fe^{III}-Lsgg., die mit Na-Acetat versetzt und durch das entstandene F^{III}-Acetat mehr oder weniger rot gefärbt sind, die Rhodanidreaktion erst auf Zusatz von viel HCl liefern. Lsgg. des basischen Fe^{III}-Chlorids verhalten sich ganz analog. Im allgemeinen werden säurefreie und stark verd. Lsgg. der Fe^{III}-Salze nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur unempfindlich gegen Rhodanidlösungen, weil sie dissociieren und das Fe nicht mehr in Form von Salzen, sondern in der GRAHAM'schen Form des l. $Fe(OH)_3$ enthalten. Erst auf Zusatz einer genügenden Menge freier Säure wird das zers. F^{III}-Salz zurückgebildet. (ChZ. **17**. 2.) HEFELMANN.

U. Antony und **L. Niccoli**, *Analyse des Schwefelwasserstoffniederschlages in saurer Lösung.* Die gewöhnliche Methode der Trennung dieses Nd. mittels Schwefelammonium hat den Übelstand, daſs manche der in Schwefelammonium als l. angesehene Sulfide sich doch unter Umständen nicht völlig l., u. andere als unl. betrachtete Sulfide sich doch teilweise l. Aus diesem Grunde schlagen Vff. ein anderes Trennungsverfahren vor, das sich auf das Verhalten der Sulfide gegen Salzsäure und Salpetersäure gründet. Dieselben werden dadurch in drei Untergruppen geteilt, nämlich in 1. Sulfide, die sich durch Salzsäure zers. lassen: Sulfide von Sb, Sn, Bi, Cd, Pb. 2. Sulfide, die durch Salzsäure nicht, wohl aber durch Salpetersäure angreifbar sind: Sulfide von As und Cu. 3. Sulfide, die durch Salzsäure und Salpetersäure nicht zersetzbar sind: Sulfide von Hg, Pt und Au. Die Sulfide der ersten Gruppe werden von HCl mittlerer Konzentration mit der gröſsten Leichtigkeit angegriffen, während auch konz. HCl Schwefelarsen bekanntlich nicht angreift. Schwefelkupfer wird von sd., konz. HCl sehr schwer angegriffen, wobei sich H_2S entwickelt u. Schwefel u. Kupferchlorür entstehen, läſst man aber HCl mittlerer Konzentration einwirken, so geht auch beim Sieden nicht so viel Cu in Lsg., daſs man es mit Ammoniak oder gelbem Blutlaugensalz nachweisen könnte, wenigstens nicht, wenn man dabei die Luft genügend abhält.

Die Ausführung ist folgende: Der Nd. durch H_2S wird mit H_2S-haltigem W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. ausgewaschen und dann in ein Probierrohr übergeführt. Man läfst ihn da absitzen, dekantiert die überstehende Fl. ab und setzt ungefähr das doppelte Volum des Nd. an HCl zu. Man schliefst nun die Röhre mit einem Baumwollenstopfen hinreichend, um die Luft abzuhalten, und kocht einige Minuten. Nach dem Absetzen des Ungelösten dekantiert man durch ein Filter ab, setzt zu dem Rückstande im Glase einige Tropfen H_2S-Lsg. (um im Inneren desselben die H_2S-Atmosphäre zu erneuern), wiederholt die Behandlung mit HCl und dekantiert wieder durch ein Filter, aber nicht durch dasselbe wie vorhin, weil die auf dieses möglicherweise gelangten Teilchen von Schwefelkupfer sich inzwischen oxydiert haben können und somit in die salzsaure Lsg. gelangen würden.

Der in HCl unl. Nd. wird auf dem Filter zunächst mit k. W., dann mit h. W. ausgewaschen, um etwaiges Chlorblei zu entfernen, man wäscht so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr mit Silberlsg. reagiert. Das Schwefelkupfer ändert sich bei dieser Behandlung nicht, wahrscheinlich des kompakten Zustandes wegen, den es nach dem Kochen mit HCl annimmt. Hierauf spritzt man den Nd. in ein Probierglas, dekantiert das W. ab u. behandelt nahe bei Siederhitze mit Salpeters. von D. 1,2. Diese Behandlung wird nötigenfalls wiederholt. Das Ungelöste wird auf dem Filter mit W., dann mit Ammoniak, um AgCl zu l., endlich wieder mit W. ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die salzsaure Lsg. (Sb, Sn, Bi, Cd, Pb) wird eingedampft und der Rückstand mit etwas Ammoniak befeuchtet, dann gelbes Schwefelammonium zugesetzt und unter Umrühren etwas erwärmt. Die Sulfide von Sb und Sn gehen in Lsg., die Sulfide von Bi, Cd, Pb bleiben ungelöst. Ist Cd vorhanden, so kann bei diesem Verfahren hellgelbes, in k. Schwefelammonium unl. Kadmiumsulfantimoniat entstehen, und somit Sb ungelöst bleiben. Da aber dieses Salz leicht von h. Schwefelammonium zers. wird, so braucht man nur die Behandlung mit siedendem Schwefelammonium zu wiederholen.

Zur Prüfung auf Sb in dem in Schwefelammonium gelösten Teile wird schliefslich die Probe mit Zink auf einem Platinbleche, wobei der bekannte schwarze Fleck entsteht, angewandt. Zur Prüfung auf Sn kochen Vff. die salzsaure Lsg. mit gepulvertem Antimon, um das Zinnchlorid zu Chlorür zu reduzieren. Hierin liegt ein Vorzug vor dem sonst für diesen Zweck üblichen Zink, das zu metallischem Zinn reduziert u. dann eine nochmalige Behandlung mit HCl erfordert. Die weitere Prüfung erfolgt wie üblich mit Quecksilberchlorid.

Der in Schwefelammonium unl. Teil wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, wobei die Oxydhydrate von Bi und Pb ausfallen, während Cd gelöst bleibt und dann durch H_2S erkannt werden kann. Der Nd. wird ausgewaschen, in ein Probierglas gebracht und nach möglichstem Abgiefsen des W. in Schwefelsäure gelöst, wobei das Blei ausfällt. Um im Filtrate das Bi zu erkennen, fällt man dasselbe mit Ammoniak, oder bringt es noch besser in eine alkal. Zinnoxydullsg., wobei eine schwarze Ausscheidung von Wismutoxydul erfolgt.

Die salpetersaure Lsg. (As, Cu) wird eingedampft und der Rückstand mit durch Salpetersäure schwach angesäuertem W. wieder aufgenommen, dann setzt man einige Tropfen Silbernitrat zu und tropfenweise schwaches Ammoniak. Kaum hat das Ammoniak die freie Säure gesättigt, so erscheint der rote Nd. von Silberarseniat. Überschufs von Ammoniak bringt den roten Nd. zum Verschwinden und ruft die blaue Cu-Färbung hervor.

Der unl. Rückstand (Hg, Pt, Au) wird in ein langes, enges Probierglas gebracht, das mit einem Baumwollpropfen verschlossen ist, u. über der Lampe erwärmt. Unter diesen Umständen verwandelt sich Platinsulfid in Sulfür und Schwefelgold, zers. sich vollständig in metallisches Gold und Schwefel. Schwefelquecksilber giebt

an den kalten Stellen einen dunkeln Ring von charakteristischem Aussehen, der sich leicht von dem ebenfalls abgesetzten Schwefel unterscheiden läßt. (Gz. **22**. II. 408 bis 417. 7/11. 92. Piss, chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Ch. O. Curtman, *Zur Ehrlich'schen Diazoreaktion.* 1883 beobachtete Vf. in Harnen bei Typhus abdominalis, Masern u. Lungentuberkulose eine charakteristische Rotfärbung mit Diazobenzolsulfosäure u. NH_3. Es ist unbedingt erforderlich, NH_3 und nicht NaOH oder KOH zu verwenden, welche letztere die Rk. auch bei diabetischen Harnen geben; auch bei Ggw. von Phenol, Resorcin und Brenzkatechin tritt Rotfärbung des Harnes ein. — Man verwendet zur Rk. getrennte Lsgg. (1 g Sulfanilsäure auf 350 g W. und 30 g offiz. HNO_3) und $^1/_2$%ig. $NaNO_2$-Lsg. 5 ccm Harn werden mit einem gleichen Vol. Sulfanilsäurelsg., dann mit 3—4 Tropfen Nitritlsg. und schließlich mit 10 Tropfen NH_3 versetzt. Pathologischer Harn wird deutlich karminrot gefärbt und giebt beim Schütteln karminroten Schaum. (PRd. **10**. 278; ChZ. **16**. Rep. 378.) HEFELMANN.

P. Süss, *Über die quantitative Bestimmung des Theobromins in den Kakaobohnen.* Der Theobromingehalt der Kakaosamen wird in der Litteratur sehr schwankend zu 0,3—2,5% angegeben. Um die Ursache dieser auffällig großen Schwankungen zu ermitteln, prüfte Vf. zunächst die *Löslichkeit des Theobromins* in verschiedenen Solvenzien. Es lösten je 100 ccm:

Alkohol absol.	D_{20}.	0,793	0,0080 g	0,0060 g	Theobromin
Äther pur.	D_{20}.	0,717	0,0035 g	0,0045 g	„
Chloroform pur.	D_{20}.	1,488	0,0260 g	0,0240 g	„
Benzol kryst.	K.	80—81°	0,0015 g	0,0015 g	„
Petroläther	K.	45—60°	0	0	

Theobromin ist also unl. in PAe., relativ leicht l. dagegen in Chlf. Durch besonders angestellte Verss. wurde ermittelt, daß Theobromin vom Kakaofett nicht gel. wird. Bei Extraktion der Bohnen mit PAe. wird mit dem Fette zugleich das Caffeïn ausgezogen, nicht aber Theobromin, wie DIESING behauptet hatte. — Zur *Theobrominbestimmung* verfährt Vf. folgendermaßen: Man verreibt 3 g Substanz sehr fein mit 3 g gereinigten Quarzsandes und erschöpft die M. 10 Stunden lang mit PAe. Den Rückstand kocht man mit 200 ccm W. und 6 g frisch geschlämmtem, reinem PbO $^1/_2$ Stunde unter zeitweiligem Rühren im Becherglase, koliert dann, preßt aus, filtriert und kocht den Kolierrückstand noch zweimal mit je 100 ccm W. $^1/_4$ Stunde aus. Die vereinigten farblosen Titrate engt man auf 10 ccm ein und schüttelt die konz. Lsg. mit 100 ccm Chlf. 3 Minuten lang tüchtig durch u. wiederholt diese Operation nach völliger Klärung des Chlf. noch zweimal. Die Chloroformauszüge destilliert man über freier Flamme, gießt das Zurückbleibende unter Nachspülen mit h. Chlf. in ein tariertes Becherglas und trocknet letzteres auf dem Wasserbade. Das erhaltene Theobromin ist weiß mit schwachgelblichem Stich, mikrokryst. u. enthält nur äußerst wenig Asche. Das Theobromin ergab 29,95% N anstatt 31,11% N der Theorie. — In Caracasbohnen fand Vf. 1,46—1,40% Theobromin nach obigem Verf., während nach ZIPPERER's Verf. nur 0,73—0,83%, nach DIESING's Verf. 1,00—1,10% ermittelt wurde. Entfettete Puerto Cabello-Bohnen lieferten 2,70—2,72%, entfettete Sokonusko-Bohnen 2,75—2,53—2,55% Theobromin. — Nach obigen Verss. liefern die Verff. von ZIPPERER und von DIESING, ebenso ein diesen ähnliches Verf. Vfs. erheblich zu niedrige Resultate und sind weit umständlicher als das beschriebene Ausschüttelungsverfahren. (ZA. **32**. 57—63.) HEFELMANN.

C. C. Keller, *Die Best. des Emetins in Radix Ipecacuanha u. in Extraktum Ipecacuanhae fluidum.* (Schluß v. S. 235.) Die Wägung des Alkaloidrückstandes giebt, wie

schon SCHWEISSINGER u. SARNOW ausgesprochen haben, nur dann genaue Resultate, wenn man mit reinen Alkaloidlsgg. arbeitet, nicht aber bei Extrakten. H. T. NICHOLS fand auch bei reinen Alkaloiden eine Gewichtszunahme, wenn sie beim Verdunsten einer Lsg. in Chlf. zurückbleiben, konnte sich aber die Ursache der Zunahme nicht erklären. Vf. ermittelte, daſs die Zunahme lediglich dadurch bewirkt wird, daſs das Alkaloid etwas Chlf. zurückhält. Die spezifisch schwere Chlf.-Lsg. sinkt nach der Unterlage zu, und es entsteht eine von Chlf. freie Decke, die das weitere Verdunsten des Lösungsmittels ganz erheblich vergröſsert. Übergieſst man den firnisartigen Rückstand jedoch mit 5—10 ccm Ä., l. unter gelindem Erwärmen, läſst dann den Ä. rasch im Wasserbade und wiederholt diese Operation noch ein- oder zweimal, so wird alles Chlf. entfernt und man erhält das vorher firnisartige Alkaloid meist im kryst. Zustande. Das Trocknen des Rückstandes geschieht am einfachsten derart, daſs man in das im Dampfbade befindliche Kölbchen mittels Gummigebläses einen Luftstrom leitet. — Die Titration des Alkaloids nimmt man nach SCHWEISSINGER's Vorschlag am besten in verd. alkoh. Lsg. vor. Man l. das Alkaloid in 5—10 ccm absol. A., fügt W. zu, bis sich eine leichte Trübung einstellt und titriert nun mit N.-Säure. Als Indikator verwendet Vf. eine 1%ige *alkohol. Hämatoxylinlsg.*, von welcher 1—2 Tropfen zu einer Titration genügen. Die Durch Alkaloide bewirkte Violett- bis Blaufärbung der Lsg. wird durch Säureüberschuſs in helles Gelb übergeführt. Bei dem ganzen Verf. zieht Vf. das Abwägen dem Abmessen der Fl. vor.

Emetinbestimmung. Beim Ipecacuanha-Fluidextrakt verfährt Vf. wie folgt: 8 g Fluidextrakt werden in einem gewöhnlichen Mixturglase mit 8 g W. verd., 32 g Chlf. und 48 g Ä. zugesetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Hierauf setzt man 4 g NH_3 zu und schüttelt während $^1/_2$ Stunde wiederholt kräftig um. Nachdem die Mischung sich getrennt hat, werden 50 g der Chlf.-Ä.-Lsg. abgegossen oder besser rasch durch ein trockenes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert und abdestilliert. Der firnisartige Rückstand wird zweimal mit je 5—10 ccm Ä. behandelt. Nach dem Abblasen des Ä. u. Trocknen im Wasserbade wägt man das Emetin. Zur Titration l. man das Emetin in 10 ccm h. absol. A., giebt W. bis zur bleibenden Trübung zu, dann 1—2 Tropfen Hämatoxylinlsg. und titriert mit $^1/_{10}$N.-HCl, bis die Färbung rein gelb geworden ist. In mehreren, auf verschiedene Weise aus derselben Droge dargestellten Ipecacuanha-Fluidextrakten fand Vf. 2,54—2,59% Emetin. — Der Berechnung wurde die von HERM. KUNZ 1887 aufgestellte Formel des Emetins: $C_{30}H_{40}N_2O_5$ (Äquivalentzahl : 254) zu Grunde gelegt und durch besondere Verss. mit reinstem Emetin als richtig befunden. — Zur Bestimmung des Emetins in der Ipecacuanha prüfte Vf. zunächst die Methode von KREMEL. Diese lieferte, auch wenn sie modifiziert wurde, stets viel zu niedrige Zahlen. Auch das Verf. FLÜCKIGER's: Extraktion der Droge mit Chlf. unter Zusatz von NH_3, gab wenig befriedigende Resultate. Durchaus zuverlässige Werte erhielt Vf. dagegen nach folgendem Verf.:

10 g des (bei 90—100°) getrockneten Pulvers giebt man in ein trockenes Medizinglas von 150 ccm Inhalt, fügt 40 g Chlf. und 60 g Ä. hinzu und schüttelt einige Minuten lang gut durch. Setzt man nunmehr 10 g offiz. NH_3 zu der Mischung, so fällt beim Umschütteln das vorher suspendierte Pulver zu Boden, und das Emetin geht fast momentan in Lsg. Man schüttelt nun die Mischung während 1 Stunde öfters kräftig um, giebt dann nochmals 5 g NH_3 hinzu, wodurch sich die Ipecacuanha beim Schütteln zu einem Klumpen zusammenballt, während die Chlf.-Ä.-Lsg. völlig klar wird. 50 g der Lsg., entsprechend 5 g Ipecacuanha, giebt man nun in ein tariertes Erlenmeyerkölbchen, destilliert Chlf. u. Ä. ab, behandelt den Rückstand zweimal mit je 10 ccm Ä., trocknet und wägt das Emetin. Da die Ipecacuanhawurzel 0,3% Fett enthält, das in den Alkaloidauszug eingeht u. die Titration stört, so ist es vorteilhaft, die Wurzel zu entfetten: Man bringt 10 g des getrockneten Pulvers in einen kleinen Glastrichter, dessen Abflufsrohr mit einem kleinen Watte-

bäuschchen verstopft ist, bedeckt den Trichter mit einer Glasplatte und wäscht mit 15—20 ccm Ä. aus, bis der Ä. farblos abläuft. Dann spült man den Rückstand mit Ä. in ein tariertes Mixturglas, ergänzt das Gewicht des Ä. auf 60 g, setzt 40 g Chlf. zu und verfährt weiter wie oben. — Sechs Ipecacuanhapulver enthielten Emetin:

Bestimmt durch:	Wägung	Filtration	Differenz
	3,032 %	2,794 %	0,238 %
	3,078 „	2,743 „	0,335 „
	3,148 „	2,844 „	0,304 „
	3,0-8 „	2,743 „	0,285 „
	2,620 „	2,565 „	0,055 „
	2,700 „	2,438 „	0,262 „

Der Emetingehalt sämtlicher Proben nähert sich dem von JOHNSON angegebenen Durchschnittsgehalt von 2,71%. Die Forderung der Pharmakopöen, daſs die Ipecacuanhawurzel mindestens 2,5% Emetin enthalten soll, ist daher keineswegs zu hoch gegriffen. — Cholin, das KUNZ u. ARNDT in der Ipecacuanha nachgewiesen haben, geht, wie DIETERICH zeigte, nicht in den Ä. über, aber auch ebenso wenig in den Chlf.-Ä.-Extrakt, wie Vf. ermittelte. Vf. verspricht, eine einfache Methode zur Emetindarstellung mit annähernd quantitativer Ausbeute bekannt zu geben. (SchwW. **30**. 509—14. Zürch.) HEFELMANN.

G. Schacherl, *Bestimmung der Phenole in roher Carbolsäure.* Vf. bemängelt die übliche Handelsmethode, bei welcher der Wert durch Ermittlung der Löslichkeit in NaOH-Lsg. (D. 1,2) bestimmt wird, sowie das Verf. von BECKURT's, der bei vorstehender Prüfung noch mit dem gleichen Vol. PAe. ausschüttelt, um die Brandharze zu entfernen. Ein groſser Teil der letzteren bleibt, wie Vf. fand, noch in der alkal. Fl. gel. Es wird folgendes Verf. vorgeschlagen:

Von roher Carbolsäure, die sich nur wenig in NaOH-Lsg. l. werden 100 ccm, von besseren Sorten, die mindestens das halbe Vol. an NaOH-Lsg. abgeben, werden 50 ccm in einen Scheidetrichter gebracht, dann mit 100 ccm NaOH-Lsg. von D. 1,1 (ca. 9%ig) ausgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten zieht man die untere alkal. Schicht in einen Literkolben ab, schüttelt das Öl nochmals mit 100 ccm NaOH-Lsg. und schlieſslich noch 2- bis 3-mal mit je 50 ccm aus. Die gesamten alkal. Fll., die alle Phenole und wenig KW-stoffe enthalten, verd. man mit dem gleichen Vol. W. und dest. Sobald keine Öltropfen mehr übergehen, die KW-stoffe entfernt sind, läſst man die alkal. Fl. erkalten, säuert mit HCl an und dest. wieder unter Anwendung eines gröſseren Kühlers. Die Phenole sammeln sich als schweres Öl in der Vorlage an. Wenn 200 ccm überdestilliert sind, wird die Dest. unterbrochen, das überdest. Wasser von den Phenolen abgegossen, in den Destillationskolben zurückgegeben und das Öl in einen Mischcylinder gebracht. Hierauf wird die Dest. fortgesetzt, und wenn eine genügende Menge übergegangen ist, wird wieder kurze Zeit unterbrochen, abermals das wss. Destillat in den Kolben zurückgegeben, das Öl mit dem vorigen vereinigt und die Dest. fortgesetzt. Man wiederholt diese Operationen — die den Zweck verfolgen, die Phenole mit möglichst geringen Mengen W. überzutreiben — so oft, bis sich keine Öltropfen mehr im Destillat zeigen. Das zuletzt erhaltene wss. Destillat beträgt nur 60—70 ccm und wird ebenfalls in den Meſscylinder gebracht und NaCl zugefügt und geschüttelt, bis ein geringer Teil des NaCl ungel. bleibt. Die Phenole sammeln sich beim Stehen über der konz. NaCl-Lsg. an, und man liest das Vol. derselben ab. Die Brandharze bleiben im Destillationskolben zurück. — Bei hochprozentiger Carbolsäure wird diese direkt im Destillationskolben in 300 ccm NaOH-Lsg. gel. und damit wie oben verfahren. — Das Phenolgemisch enthält noch 9 Volumprozente W., da jedoch in der konz. NaCl-Lsg. noch Phenole zurückbleiben,

so findet man durch die direkte Ablesung ca. 5—6% zu viel Kresole. Der Wassergehalt der roten Carbolsäure beträgt 11% und wird nicht besonders ermittelt, da das Handelsprodukt stets mit W. gesättigt ist. — Unter „roher Carbolsäure" versteht Vf. nur ein Präparat mit mindestens 50% Kresolen. (ZÖA. 1892. Nr. 35; ApZ. **7**. 659.)
HEFELMANN.

Marouby, *Über eine neue Methode zum Nachweis von fremden Stoffen und hauptsächlich von Farbstoffen im Wein.* Filtrierpapier wird mit bestimmten Reagenzien getränkt und getrocknet. Bringt man dann auf das Papier einen Tropfen des zu untersuchenden Weines, so kann man gewöhnlich eine innere Zone, einen Hof um dieselbe und eine äufsere Zone durch verschiedene Färbung unterscheiden. Die Färbung der inneren Zone und des Hofes rührt meist von fremden Farbstoffen, die der äufseren Zone von dem natürlichen Farbstoff des Weines her. Es wurden Papiere mit folgenden Reagenzien zum Nachweis der in Klammern beigefügten Verfälschungen gebraucht: Bleiacetat und Ätzkali (Runkelrübe, Campesche, Kochenille, Fernambuk, Heidelbere, Fuchsin, Rainweide), Soda und Alaun (Kochenille, Safranin), Hydrat von Blei und Antimon (Indigo), Bleinitrat u. Alaun (Malve, Flieder, Bordeauxrot), Soda u. Ätzkali (Malve, Ochsenzunge, Orseille), Antimonchlorid u. Brechweinstein (Maulbeere, Eosin), Albumin- und Pottasche (Anilinblau, -braun, -grün oder -violett), Gelatine und Campechetinktur (Alaun), Methylviolett (HCl, HNO_3, H_2SO_4), saures Ferrichlorid (Salicylsäure), Jodkalium und HNO_3 (Blei). (BPar. [3.] **9—10**. 3. und 13—16. [7/12.* 92.] Bordeaux.) BODLÄNDER.

E. Dieterich, *Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode.* BRÜCHE hatte behauptet, dafs die Jodzahlen, welche nach 24stündigem Erwärmen der Jodlsg. auf die Öle erhalten werden, diejenigen Jodmengen angeben, die von den Ölen aufgenommen werden können. Vf., der diese Verss. wiederholte, gelangte zu folgenden Ergebnissen: 1. Alter und Temperatur haben, soweit sie bei der Aufbewahrung der Jodquecksilberlsg. für gewöhnlich in Betracht kommen, auf die Veränderlichkeit des Titers derselben innerhalb 24 Stunden einen so grofsen Einfluſs, dafs die Jodzahl dadurch nicht unerheblich beeinflufst werden mufs. — 2. Chlf. und Tageslicht beeinflussen den Titer derselben Lsg. nicht. — Stellt man den Titer der Jodlsg. bei 24stündiger Versuchsdauer vor Anstellung des Vers. fest und legt diesen zu Grunde, so findet man stets eine zu hohe Jodzahl, umgekehrt eine zu niedrige, wenn man den Titer der Jodlsg. nach Ablauf des Versuchs als mafsgebend betrachtet. Zutreffende Zahlen erhielt Vf., wenn er annahm, dafs der Titer der überschüssig zugesetzten Jodlsg. in demselben Mafse abgenommen habe wie der Titer der Jodlsg. von Anfang bis zu Ende des Versuchs, also innerhalb 24 Stunden. Bei Olivenöl, Ölsäure, Talg und Schweineschmalz ergab die 2stündige Einw. völlig genaue Resultate, bei Leinöl, den Balsamen und Harzen dagegen erwies sich 24stündige Einw., unter Benutzung der oben erwähnten Titerkorrektion bei der Berechnung, als notwendig zur Erlangung annähernd genauer Jodzahlen. — Der von HOLDE (**91**. II. 591) empfohlene bedeutende J-Überschufs erwies sich nur bei trocknenden Ölen als notwendig, nicht aber bei den nicht trocknenden Ölen (worauf auch Rf. schon hinwies **91**. II. 591). Auch dem Alter der Jodlsg. hat HOLDE eine zu grofse Bedeutung beigemessen. Vf. verwendet bei nicht trocknenden Ölen, bei Adeps und Sebum so viel Jodüberschufs, dafs 10—20 ccm $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$, bei trocknenden Ölen so viel, dafs 20—30 ccm $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$ zurückverbraucht werden. Die J- u. $HgCl_2$-Lsg. bewahrt Vf. getrennt auf u. mischt nur so viel, als in einigen Tagen verbraucht wird; die Mischung wird aber erst nach 24 Stunden in Gebrauch genommen. (Hlf. 1891. 12; RPha. **3**. 106.) HEFELMANN.

Rudolph Benedikt, *Zur Analyse des Bienenwachses.* Die ungünstige Kritik RÖTTGER's (S. 141) betreffs des Verfs. von BENEDIKT und MANGOLD (**91**. I. 847) giebt dem Vf. Veranlassung, einige Irrtümer RÖTTGER's richtig zu stellen. Beleg-

analysen für das genannte Verf. haben MANGOLD (91. I. 847) sowohl wie Vf. (Analyse der Fette 2. Aufl.) zur Genüge erbracht, während RÖTTGER sein ungünstiges Urteil auf Grund einer einzigen Bestimmung abgiebt. Die viel zu niedrigen Gesamtsäurezahlen DIETERICH's führt Vf. auf unrichtig durchgeführte Verseifung zurück. Wiederholt weist Vf. darauf hin, daſs das Verf. von v. HÜBL den Gehalt an Ceresin oder Paraffin nur annähernd zu schätzen gestattet, daſs sich dagegen Zusätze von Paraffin und Ceresin bis auf 2—3% genau nach BUISINE nachweisen lassen. (ChZ. 16. 1922.) HEFELMANN.

Georg Buchner, *Zur Wachsuntersuchung nach Hübl.* Wie RÖTTGER (Seite 141) hält auch Vf. die v. HÜBL'schen Methode für die einfachste und dabei zuverlässige Wachsuntersuchungsmethode, er macht jedoch darauf aufmerksam, daſs die Ausführung der Verseifung modifiziert werden müsse. Vf. verseift 3—4 g Wachs mit 25 ccm alkoh. ½-Normal-KOH-Lsg. über direkter Flamme wenigstens ¾ Std. lang, da ½stündiges Erwärmen auf dem sd. Wasserbade nicht genügt. Die Fl. muſs beständig sieden und von Zeit zu Zeit konzentrierter werden. Man läſst mehrmals bis auf die Hälfte eindampfen und ergänzt das Vol. wieder durch A. (ChZ. 16. 1922.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

W. Stahl, *Über Verarbeitung armer Kobalterze* (DRP. 58 417). Erze mit nur ca. 1% Co wurden, auf 1,5 mm Korngröſse zerkleinert, in einem Fortschaufelungsofen abwechselnd oxydierend und reduzierend (unter Zusatz von Sägemehl) geröstet, bis alles As entfernt war, dann das Röstgut mit 10% eines zink- und nickelfreien Eisenkieses und 15% Abfallsalz von Kochsalz (95% Chloralkali) in einem Chlorierungsofen bei angehender Rotglut so lange durchgerührt, bis die Rkk.:

$$1.\ 4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$
$$2.\ Co_3O_4 + 6NaCl + 3SO_2 + O_2 = 3CoCl_2 + 3Na_2SO_4$$

vollendet waren, und bis eine Probe beim Behandeln mit schwachsaurem Wasser Löslichkeit des Kobalts ergab. Nun wurde alles mit schwachsaurem W. — durch Kondensation der Röstgase durch W. in einem Absorptionsturme zweckmäſsig erhalten — ausgelaugt und mit W. nachgewaschen. Durch diesen Prozeſs werden Co, Ni, Cu u. ein Teil des Mn in leichtlösliche Verbindungen übergeführt, das Eisen bleibt mit Ausnahme von Spuren im Rückstande. Aus den Laugen wird Cu durch H_2S entfernt, dann mit Soda neutralisiert und so lange mit Na_2S versetzt, als noch rein schwarze Ndd. entstehen. Dieselben enthalten nur wenig Mn. Die gefällten Sulfide werden unter Erwärmen mit einer Mischung von SO_2 und Essigs. behandelt, welche nur die Beimengungen des CoS auflösen u. gleichzeitig auftretenden H_2S unschädlich machen (Zusatzpatent 66 265). Das so gereinigte CoS wird in einem Muffelofen geröstet, zur Zersetzung rückständiger Sulfate mit heiſser Sodalsg. behandelt, filtriert, getrocknet und geglüht u. stellt so ein Prod. von durchschnittlich 92% Co_3O_4 dar. (BHZ. 53. 1—3. Niederfischbach.) MUHLERT.

J. Weisberg, *Über den Gehalt der Zuckersäfte an Magnesia und Kalk. Die Löslichkeit der Magnesia in zuckerhaltigen Flüssigkeiten* ist nach Versuchen des Vf. etwa 300-mal geringer, als die des Kalkes, u. in der Wärme geringer, als in der Kälte. Auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk ist ihre Löslichkeit nur gering, u. ein Kalk-Magnesiasaccharat entsteht auf diese Weise wenigstens nicht. Vf. bestimmte dann noch den *Magnesiagehalt von Melassen.* Auch hier betrug der Gehalt an Kalk durchgehends das 10—30-fache der Magnesia, u. das Verhältnis war nur dann ein niedrigeres, wenn, bei sehr gut geleiteter Arbeit, überhaupt sehr wenig Kalk in der Melasse vor-

handen war. Die Magnesia gehört also keineswegs zu den schädlichen Salzen der Zuckerfabrikation. Von HERZFELD (ZRüb. **91**. 782) ist dieselbe ja sogar zur Entfernung der Kalksalze vorgeschlagen, wobei man sich nach Vf. allerdings hüten muſs, bei der Saturation doppelt kohlens. Magnesia zu erzeugen. (ZRüb. **92**. 937—42.) MUHLERT.

Julius Szilágyi, *Zusammensetzung der Asche der ungarischen Melasse.* Vf. vergleicht die Zus. der ungarischen Melassenasche mit der aus Böhmen und Mähren:

Melassenasche	In W. unl.	K_2CO_3	Na_2CO_3	KCl	K_2SO_4	Gesamt-K_2O
ungarische	13,48	48,65	27,15	3,05	6,05	38,34
böhmische	5,09	69,92	14,19	4,65	4,39	52,98
mährische	11,61	60,82	13,63	6,89	5,44	48,78.

Die Unters. der aus den Melassen stammenden Schlempekohlen ergab folgende Resultate:

	In W. unl.	K_2CO_3	Na_2CO_3	KCl	K_2SO_4	H_2O	Gesamt-K_2O
Ungarn, Dioszeg	20,9	28,4	15,4	8,94	26,04	—	40,28
Ungarn, Tapolcsány	26,6	34,68	11,8	7,22	19,44	—	38,72
Mähren	18,12	42,06	10,41	8,89	20,42	—	45,33
Böhmen	10,44	51,5	11,07	11,32	12,46	2,45	48,59.

Die ungarischen Schlempekohlen enthalten mithin weniger K_2O als die böhmischen und mährischen, und die böhmische Schlempekohle ist mithin die geeignetste zur Pottaschedarstellung. (ChZ. **16**. 1922.) HEFELMANN.

P. Behrend, *Beiträge zur Chemie des Obstweines und des Obstes.* In der umfangreichen und auf zahlreiche Versuche basierten Abhandlung verbreitet sich Vf. zunächst über die Herstellung des Obstweines. Durch zweimalige Pressung wurde aus frisch geerntetem Obst (Äpfel u. Birnen) 62—72% Saft gewonnen, während der wirkliche Saftgehalt 96—97% beträgt. Vf. redet besonders da, wo es sich um einen Haustrunk handelt, einem bei der zweiten Pressung zu geschehenden Wasserzusatz von etwa 20% des Obstgewichtes das Wort. Die Ausbeute wird dadurch verbessert, u. der Alkoholgehalt geht doch nur von ca. 6% auf 5% zurück. Der Wein ist also noch genügend kräftig und auch haltbar. Längeres Liegen des Obstes vor der Saftgewinnung beeinträchtigt die quantitative und qualitative Ausbeute. Äpfelsaft vergärt durchgehends viel rascher als Birnensaft. Ob der gröſsere Gerbstoffgehalt der letzteren davon die Ursache ist, erscheint zweifelhaft, da auch Sorten mit geringem Gerbstoffgehalt einen langsam vergärenden Saft liefern. Was das Ablassen des Obstweines von der Hefe anlangt, so dürfte es am besten dann auszuführen sein, wenn noch eine geringe Quantität Zucker unzersetzt ist. Es tritt dann in den Aufbewahrungsgefäſsen eine schwache Nachgärung ein, der Wein bleibt stets hohlensäurehaltig u. von frischem Geschmack. Bei längerem Lagern des Obstweines gehen Alkohol- und Säuregehalt zurück. Es scheint die Ursache davon nicht Esterbildung zu sein, sondern die Anwesenheit von Mikroben, welche die flüchtigen Säuren unter CO_2-Entw. zersetzen. Ebenso nehmen Extraktgehalt und Saccharometergrade allmählich ab. Sorgfältig behandelte Weine sind 6—7 Jahre ohne Einbuſse an Wohlgeschmack haltbar. Unter den chemischen Bestandteilen des Obstes findet sich im Mittel 9% Glucosen und $3^3/_4$% Rohrzucker. Die Glucose ist zum gröſsten Teil Lävulose. Dextrin scheint nicht vorhanden zu sein. Bei längerem Lagern nimmt der relative Saftgehalt zu, auf absolutes Gewicht gerechnet, nehmen aber Wasser wie Trockensubstanz ab. Der Säuregehalt vermindert sich, der Gehalt an Glucose steigt auf Kosten des Rohrzuckers (Progr. d. K. Württemb. Akad. Hohenheim. 1892; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

L. Weigert, *Beiträge zur Untersuchung von Obstmost* (S. 139). II. *Untersuchung von österreichischen Obstsorten.* Die Methoden der Unterss. schlieſsen sich

im allgemeinen den zwischen deutschen und österreichischen Chemikern vereinbarten Verff. zur Unters. des Traubenmostes und -weines an. — 1. *Äufsere Eigenschaften der Früchte.* a. *Mittleres Gewicht.* 10 Äpfel wurden gewogen und das Resultat auf 100 Äpfel bezogen und berechnet, wie viel ganze Äpfel auf 1 kg gehen. Vf. schlägt bei dieser Gelegenheit vor, die Äpfel nach diesem Gesichtspunkte im Handel zu bezeichnen, z. B. Fünferäpfel (5 Stück auf 1 kg). — b. *Volum der Äpfel.* Die Wasserverdrängung von je 10 Äpfeln wurde ermittelt. — c. *Hektoliterfüllgewicht.* Annähernd in einem 2- oder 3 l-Cylinder bestimmt. Als Einstellungsmarke wurde jene Linie benutzt, bei der die oberste Reihe der Äpfel annähernd in der Mitte geteilt wird. — d. *Saftgewinnung.* Je 10 Früchte wurden abgetrocknet u. mittels Schneckenpresse ausgepreſst, bei welcher die Verschlufsschraube so weit geöffnet wurde, dafs sich in dem Obstbrei nur noch kleine Stückchen des Fleisches befanden. Vor dem Einbringen in die Presse waren die Früchte in 6—8 Spalten zerschnitten worden. Das Pressen geschah mit einer Hebelpresse mit einem Drucke von 25 kg pro Quadratzentimeter.

Unters. des Mostes verschiedener im Februar u. März 1892 gepreſster Äpfel.

Obstsorte.	Litergewicht 17,5°.	Gesamtzucker als Invertzucker.	Säure als Äpfelsäure.	Tannin.	Saccharometergrade BALLING.	Extrakt.	Invertzucker.	Rohrzucker.	Rohasche.	Säure als SO_4 berechnet.	Pektinkörper etc.
I. *Französische Mostobstsorten.*											
Binet blanc	1075,3	158,9	2,6	0,36	18,2	195,7	148,3	10,1	4,00	1,9	—
Rousse latour . . .	1085,5	167,7	4,6	0,67	20,5	222,5	161,4	6,0	5,60	2,9	—
II. *Österreichische Mostobstsorten.*											
Grüne Reinsberger Reinette	1056,2	118,3	6,6	0,57	13,8	145,8	107,8	10,0	3,80	4,8	—
III. *Wirtschaftsobst.*											
Bachapfel	1063,5	131,3	4,1	0,16	15,5	164,8	107,2	23,9	4,50	3,0	3,36
Boikenapfel	1060,0	113,1	6,4	0,51	14,7	155,8	96,4	15,9	3,73	4,7	—
Brünner, grofser . .	1051,1	104,2	7,6	0,70	12,6	132,4	95,3	8,5	3,07	5,6	—
Brünner, kleiner . .	1055,7	107,6	9,3	0,40	13,7	144,6	98,0	9,6	5,30	6,8	—
Luikenapfel	1053,2	111,3	4,8	0,80	13,1	138,0	105,6	5,7	3,37	3,5	2,13
Plankenapfel	1053,6	108,3	5,9	0,30	13,2	139,1	98,7	9,1	4,00	4,3	1,70
Römer	1061,3	117,6	7,9	0,36	15,0	159,2	79,6	36,1	3,60	5,8	—
Schafnase	1055,3	117,0	4,2	0,28	13,6	134,5	114,0	2,9	3,97	3,1	—
Welsor oder Abkampapfel	1055,3	103,5	7,6	0,83	13,6	143,5	85,8	16,9	4,71	5,6	—
IV. *Tafeläpfel.*											
BRADDICH's Nonpareil	1056,6	125,8	3,3	0,18	13,9	146,9	91,9	32,2	3,02	2,4	—
Calville, roter Winterapfel	1067,4	140,9	6,6	0,73	16,4	175,1	131,3	9,1	—	4,8	3,16
Maschanzker, steirischer Apfel . . .	1054,9	116,1	3,4	0,03	13,5	142,4	86,1	28,5	4,06	2,5	3,76
BAUMANN's Reinette .	1050,6	110,8	3,6	0,18	12,5	131,3	90,1	19,1	2,88	2,6	—
Graue Herbst-Reinette	1073,6	158,3	6,0	0,67	17,8	191,1	132,8	24,3	3,69	4,4	2,70

Vorstehende Zahlen sind nur als annähernde zu betrachten, da von jeder Sorte nur eine geringe Zahl Äpfel zur Verfügung standen. Schlüsse will Vf. aus den Re-

sultaten der Unterss. nicht ziehen u. erst weitere Unterss. abwarten. — Im Okt. 1892 ist in Graz eine Versuchsstation für Obstprüfung errichtet worden, welche diese Fragen eingehender behandeln wird. (ZNH. **6**. 467—73. [17/10. 92.] Klosterneuburg.) HEFELMANN.

J. A. Müller, *Versuche über verschiedene Methoden der Weisweindarstellung und über die Zusammensetzung eines hellen Rotweins.* Weiße Beeren wurden teils über den Schalen u. Kämmen, teils ohne dieselben vergoren, u. es wurde untersucht, welchen Einfluß die eine oder die andere Art der Weinbereitung ausübe. Die über den Schalen u. Kämmen vergorenen Trauben lieferten einen weit schlechter schmeckenden Wein, der sich namentlich durch einen höheren Gehalt an flüchtigen Säuren, Tannin, nicht flüchtigen Säuren, Salzen u. Mineralsäuren von dem durch Auspressen der Beeren und Vergären des klaren Mostes erhaltenen Wein unterschied. Ein Rotwein wurde während der stürmischen Gärung klar abgezogen und weiter vergoren. Es waren in demselben die nicht flüchtigen organischen Säuren in fast eben so geringer Menge enthalten, wie in dem aus klarem Most bereiteten Weißwein, und es scheint daher, daß die Äpfelsäure, Weinsäure etc. erst nach der stürmischen Gärung aus den Schalen u. Kämmen in den Wein übergehen. (BPar. [3.] **9**—**10**. 10—13. 5/1.) BODLÄNDER.

M. Delbrück, *Die Ursachen der Hefentrübung im Flaschenbier.* Die Ursachen der Hefentrübung liegen größtenteils in der Neuentwicklung von Hefen in den Flaschen und in der Infektion mit wilder Hefe, die teils einer mangelhaften Saathefe, teils anderen Infektionsquellen der Brauerei entstammen kann. Nach einer vom Vf. in der Versuchs- und Lehrbrauerei gemachten Beobachtung kommt sehr viel auf den CO_2-Gehalt des Bieres an. Läßt man nämlich Flaschenbier vor dem Einfüllen in die Flaschen einige Zeit in der Wanne stehen, so entweicht ein Teil der CO_2, u. die gel. bleibende CO_2 ist nicht mehr im stande, das Bier auf der Flasche zu konservieren. Füllt man dagegen das Bier vom Lagerfaß direkt auf die Flasche, so kommt das Bier erstens mit kühler Lagerkellertemperatur in die Flaschen, kann also nur geringe Mengen CO_2 verlieren, u. zweitens ist die Bewegung des Bieres eine geringere, und der beim Überfüllen in kleines Gebinde eintretende CO_2-Verlust wird vermieden. Zum Abfüllen des Bieres vom Lagerfaß benutze man einen Zweiwegehahn; das zuerst ablaufende Bier verwende man für Versandgebinde, das in der Mitte laufende, das feinste und CO_2-reichste, zum Flaschengeschäft und führe das letzte wiederum den Fässern zu. Da CO_2 das Bier vorzüglich konserviert, so kann man bei direktem Abfüllen vom Lagerfaß Flaschenbier für mehrere Tage getrost auf Vorrat abfüllen. (WBr. **9**. 1370.) HEFELMANN.

Emil Chr. Hansen, *Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie. Beiträge zur Lebensgeschichte der Mikroorganismen. II.* Wie im ersten Hefte, so geht auch in diesem Vf. von dem Brauwesen aus und behandelt darin die Frage der *Reinzucht* und der *Behandlung der Hefe.* Es werden sowohl die früheren Arbeiten, welche darüber Vf. publiziert hat, zusammengefaßt, als auch finden sich noch nicht veröffentlichte Unterss. darin vor.

1. Das erste Kapitel beschäftigt sich mit der *„gärungstechnischen Analyse der Mikroorganismen der Luft u. des Wassers.* Was die ersteren betrifft, so sind besonders diejenigen unters. werden, welche Vegetationen in der Würze zu bilden vermögen, und wurde der Frage über den Herd dieser Mikroorganismen eine besondere Aufmerksamkeit zugewendet. So macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Treber, sobald sie ausgetrocknet sind, durch Entw. von Staub eine ganz besondere Gefahr für die Brauereien vorstellen. Die reinste Luft wurde in den Gärkellern gefunden (**90**. I. 452). Hierbei entstand beim Vf. zum ersten Male der Gedanke, daß einige der allgemeinsten und gefährlichsten Krankheiten des Bieres nicht durch Bakterien, sondern

durch gewisse Saccharomyceten hervorgerufen werden, ein Gedanke, der die Ursache der klassischen Forschungen des Vfs. wurde.

Die biologischen Untersuchungsverff. des W. für Gärungszwecke, im Speziellen für Brauereien sind bereits **88.** II. 221; **89.** II. 219; **90.** I. 452 mitgeteilt. Als Hauptresultate dieser Unterss. sind zu verzeichnen, dafs die allermeisten der auf den gewöhnl. Gelatinenährböden (Würzegelatine) zur Entwickl. gebrachten Bakterien weder im Biere, noch in der Würze fortkommen und daher für die Gärungsindustrie keine Bedeutung haben. Die Wasserbakterien sind zum gröfsten Teil für die Würze indifferent und kein einziges greift das Bier an. Dagegen ist die Züchtung und Unters. der Mikroorganismen in sterilisierter Würze das wichtigste Verfahren, da man dadurch Vegetationen erzielt, von denen man bis jetzt mit Sicherheit weifs, dafs sie Krankheiten im Biere erregen.

2. *Was ist die reine Hefe Pasteur's.* Nach einem kurzen historischen Überblick, in dem vorzugsweise die gegen den Vf. von DUCLAUX und VELTEN (**90.** I. 238) erhobenen Bedenken kritisiert werden, führt Vf. neue Verss. gegen letztere an, welche von neuem beweisen, dafs das von VELTEN und DUCLAUX empfohlene PASTEUR'sche Verf. zur Reinigung der Brauereihefe, wenn von Krankheitshefearten die Rede ist, gar keine Reinigung erzielt, sondern im Gegenteil verursacht, dafs die Krankheitserreger sich noch stärker verbreiten. Dies gilt sowohl von den Ober- u. Unterhefen. Daher ist PATTEUR's Verf. für Brauereien unbrauchbar (**88.** 1191; **91.** II. 28. 759; **92.** I. 211. 212; II. 678; JÖRGENSEN und POULSEN **88.** 1318). In biologischer Beziehung haben die Verss. dem Vf. gezeigt, dafs die Brauereiunterhefearten, mit denen experimentiert wurde, es nicht vermögen, die Behandlung in der Zuckerlsg. mit Weinsäure auszuhalten. Ein wenig mehr Widerstandsvermögen schien die Brauereioberhefeart Sacch. cerevis. I zu besitzen; aber auch diese wurde von den wilden Hefearten überwältigt. Das gröfste Widerstandsvermögen zeigten die Krankheitshefen Sacch. Pastor. I und ellipsoideus II. Was hier und früher gegen die Anwendung von Weinsäure zur Darst. reiner Hefe vorgeführt wurde, gilt nach Vf. auch von anderen derartigen Mitteln und Verfahrungsweisen. Es wäre somit ein Irrtum, zu glauben, dafs man an Stelle von Weinsäure ein anderes antiseptisches Mittel (Carbolsäure, Salicylsäure, Flufssäure etc.) anwenden könne, um nicht nur alle vorhandenen Bakterien, sondern gleichzeitig auch alle wilden Hefearten zu töten, so dafs man nur die gewünschte Kulturhefeart oder Rasse allein von allen Konkurrenten zurück behielte. PASTEUR hält die Bakterien für die Ursache der Krankheiten des Bieres und sucht die Hefe daher von jenen zu befreien; seine Absicht war es, die Brauereihefe zur reinigen, nicht aber eine wirkliche Reinkultur daraus darzustellen. Für Vf. spielen dagegen die Alkoholgärungspilze die Hauptrolle, da auch einige Saccharomyceten die gefährlichsten und allgemeinsten Krankheiten des Bieres verursachen. Daher setzte sich der letztere die Erlangung von Hefereinkulturen als Ziel, welche den bei der Fabrikation der verschiedenen Bier- und Weinsorten, sowie von Spiritus und Prefshefe, je nach der Beschaffenheit des zu gewinnenden Produktes, gestellten Anforderungen gerecht werden sollten (**87.** 369. 1258; **88.** 237; **90.** I. 842).

3. *Untersuchungen über Krankheiten im Biere, durch Alkoholgärungspilze hervorgerufen.* Die direkt auf die Gärungsindustrie bezüglichen Unterss. des Vfs. gruppieren sich um drei Hauptfragen: Die Frage betreffs der Krankheiten des Bieres, betreffs der Reinzüchtung und betreffs der Anwendung plangemäfs ausgewählter Hefearten oder -rassen. In diesem Kapitel giebt uns Vf. einen höchst interessanten Überblick, wie die Lehre von den Krankheiten in gärenden Fll. sich nach und nach entwickelt hat, worauf er seine eigenen Unterss. mitteilt, über die bereits im C. referiert worden ist (vgl. Physiologie u. Morphologie der Alkoholgärungspilze **88.** 1208. 1390. 1391; **91.** II. 28. 759; **92.** I. 211; Unterss. aus d. Praxis der Gärungsind. **88.** 1190. 1318. 1319; ferner **92.** II. 678.).

Was die Hefetrübung im Biere durch Sacch. ellipsoid. II u. Pastor. III anbetrifft, so wurde ermittelt, dafs diese beiden Hefen die Krankheit hervorrufen, wenn sie sich in der Anstellhefe befinden und somit am Beginn der Hauptgärung der Würze zugegeben werden. Die Krankheit kann noch eintreten, wenn die Krankheitshefe nur $^1/_{41}$ der Anstellhefe beträgt; man kann sie aber unterdrücken, wenn für eine starke Vergärung und genügend lange Lagerung Sorge getragen wird. Sind gröfsere Portionen der Krankheitshefe zugegen, so ist es schwieriger, zuweilen ganz unmöglich, den Ausbruch der Krankheit abzuwehren. Eine erst am Schlusse der Hauptgärung stattfindende Infektion war dagegen ohne Wirkung. Bier, welches, ohne infiziert zu sein, den Gärkeller verläfst, wird in der Regel von der Krankheit nicht befallen. Reinigung der in den Lagerkeller führenden Leitungen, sowie ein häufiges Pichen der Fässer ist von gröfster Wichtigkeit. — Sacch. exiguus, am Anfange oder am Schlusse der Hauptgärung oder am Schlusse der Lagerung zugegeben, ruft keine Krankheitserscheinungen im Lagerbier hervor.

Der unangenehme Geruch und der bittere Geschmack, den manche Biere annehmen, rührt von Sacch. Pastorianus I her. Einen solchen zeigt bereits die infizierte gärende Würze am Ende der Hauptgärung. Die Krankheit, welche auch durch eine vom Vf. gezüchtete Abart der genannten Hefe veranlafst werden kann, tritt eigentlich nur dann auf, wenn die Infektion am Beginn der Hauptgärung stattfindet, Wenn die Stellhefe zu 20% aus Sacch. Pastor. I bestand, trat die Krankheit in ausgeprägtem Grade auf und wurde nur eben verspürt, wenn die letztere $^1/_{22}$ der Anstellhefe betrug. Neben dem Geruch und Geschmack bewirkt Sacch. Past. I auch eine geringere Haltbarkeit des Bieres. Stark vergorenes Bier ist selbst bei Infektion damit haltbar. Diese Krankheitshefe ist sehr verbreitet und ruft unter so verschiedenen Verhältnissen, wie die in den Brauereien von Chicago, Lille obwaltenden es sind, dennoch die gedachte, allgemein gefürchtete Krankheit hervor. Die Verss. beziehen sich auf das untergärige Bier.

Die Frage nach der Herkunft der Krankheitshefen läfst sich an der Hand der vom Vf. angestellten Unterss. über den Sacch. apiculatus (**90**. I. 910; II. 757; **91**. I. 670) beantworten; es ist dies die einzige Hefeart, deren Kreislauf in der Natur bekannt ist. Der Staub der Luft enthält zu allen Zeiten des Jahres Zellen echter Saccharomyceten, darunter auch von Krankheitshefearten. August und September sind, was die Infektion mit wilden Hefen anbetrifft, die zwei gefährlichsten Monate für Brauereien. Die offenen Kühlschiffe sind der Weg, auf dem diese Unheilstifter gewöhnlich in den Betrieb gelangen; zuweilen können sie jedoch auch direkt in den Gärkeller eindringen. Seltener werden sie zum Biere in den Lagerfässern Zutritt gewinnen; aber selbst wenn letzteres geschieht, dürfte dies unter normalen Verhältnissen keine Bedeutung erlangen. Eine andere Quelle der Ansteckung bildet das Faſsgeläger in den Lagerfässern; am häufigsten aber wird eine Brauerei durch die Krankheitshefe infolge des Beziehens ihrer Stellhefe von einem anderen Geschäft infiziert.

Vf. spricht noch über die Resultate der Biererzeugung durch Mischung der beiden Carlsberger Unterhefen Nr. 1 u. 2. Während die beiden Brauereihefearten jede für sich in Reinkultur eine tadellose Klärung und auch haltbares Bier gaben, war dies mit den Mischungen derselben nicht der Fall. Die Haltbarkeit wird durch CARLSBERG Nr. 2 beeinträchtigt. Im Grofsen und Ganzen soll man in den Brauereien eben mit einer Reinkultur einer einzelnen ausgewählten Art oder Rasse arbeiten.

Unter *Mycoderma cerevisiae* bezeichnet man die Hefezellen, welche die *Hautbildung* auf gegorenen Fll. bewirken, aber keine Endosporen entwickeln, also nicht zu den Saccharomyceten gehören. Unter diesen Mycodermaarten befindet sich eine Art, die zu den für die Bierfabrikation unschädlichen gerechnet werden mufs; diese Art tritt in den Kopenhagener Brauereien auf.

Schliefslich berichtet Vf. über die gegenwärtige Verbreitung seines Hefereinzuchtsystems u. über die Reinkulturen in der Trauben- u. Fruchtweingärung. (München und Leipzig. Dezbr. 1892. 128 S.) PROSKAUER.

Edgar Odernheimer, *Färben und Drucken vermittels Gold- und Silbersalze.* Vf. berichtet ausführlicher über das ihm patentierte (**92**. II. 1016) Verf., Gewebe vermittels Goldsalzen zu färben u. zu bedrucken. Man tränkt oder bedruckt das Gewebe mit schwachen Goldlsgg., trocknet u. führt dann durch ein Reduktionsbad. Das Gold schlägt sich mit schöner perlgrauer Farbe nieder. Die Wahl des Reduktionsmittels ist von Einfluſs auf die Nüance Pyrogallol u. Hydrochinon geben ein bläuliches, Oxals. ein mehr rotviolettes Grau. Wird die Faser vorher mit Cu-Salzen gebeizt, so entsteht ein Graugrün, mit Sn-Salzen ein dunkles Graubraun. Seide färbt sich am besten u. schon in der Kälte, bei Wolle, Baumwolle, Leinen etc. muſs man erwärmen. Bei Seide z. B. nimmt man für 200 g Gewebe eine Lsg. von 0,29 Natrium-Goldchlorid in 500 g W., als Reduktionsbad 0,5 g oxals. Natron in 500 W. Beim Bedrucken eignet sich als Verdickungsmittel am besten Senegalgummi (50 ccm Gummi, 0,2 g $AuCl_3$.NaCl, 4 ccm Glycerin), alle anderen gebräuchlichen Mittel reduzieren die Goldlösung schon teilweise in der Kälte. Durch Erhitzen des mit Gold imprägnierten Gewebes im Reduktionsbade werden purpurrote oder violettrote Farben erhalten. Dasselbe wird erreicht durch Plätten mit einem heiſsen Eisen oder Hindurchführen zwischen heiſsen Walzen. Doch muſs, wie R. LUSSY berichtend hervorhebt (Mulh. **62**. 532), die Temperatur auf ca. 250° gesteigert werden. Bei fortgesetzter Behandlung bekommt die Färbung den metallischen Reflex, und kann so eine richtige Vergoldung erhalten werden. Alle diese Färbungen sind lichtecht, seifenecht, laugenecht und säureecht. Vf. giebt dann noch einen historischen Überblick über die früheren, praktisch unbrauchbaren Versuche, mit Gold zu färben. (Mulh. **62**. 529—39. Okt. 1892.) MUHLERT.

Leon Vignon, *Über die Theorie der Erscheinungen des Färbens.* Vf. führt aus, es gehe aus seinen thermochemischen Unterss. hervor, daſs Wolle, Baumwolle und Seide sich neutralen Salzen gegenüber wie Lösungsmittel verhalten. Weiter ergiebt sich, daſs Wolle und Seide deutlich saure und basische Eigenschaften entwickeln können, ähnlich wie die Amidosäuren, z. B. das Glykokoll. Die Baumwolle dagegen verhält sich ziemlich indifferent u. vermag höchstens als schwache Säure zu fungieren. Auf zweierlei Art läſst sich jedoch die Baumwolle reaktionsfähiger und damit fähig zu stärkerer Absorption von Farbstoffen machen. Einmal durch Einführung von Stickstoff, höchst wahrscheinlich in Form von Amidogruppen, durch Behandeln mit Chlorcalciumammoniak. Die Baumwolle erhält dadurch basische Eigenschaften und vermag sich nun mit Säurefarbstoffen zu verbinden. Das Färbungsvermögen wächst mit der Basicität, resp. mit der energischeren Einw. von Ammoniak. Ausgesprochen saure Eigenschaften dagegen erhält die Baumwolle nach den Arbeiten von OSMOND und WITZ (**86**. 438) durch Überführen in Oxycellulose. Gleichzeitig wird sie dadurch fähig, basische Farbstoffe reichlich zu fixieren. Vf. erblickt in diesen Thatsachen einen neuen Beweis dafür, daſs Färben ein chemischer Prozeſs ist, und fast seine Ausführungen dahin zusammen, daſs Färbung zu stande kommt, wenn sowohl die zu färbende Substanz als die angewandten Farbstoffe basische oder saure Eigenschaften besitzen. Eine Ausnahme davon bilden die Tetrazofarbstoffe, welche unveränderte Baumwolle ohne Beize färben. (Mulh. **62**. 563—580. Nov. 1892.) MUHLERT.

De Boissieu, *Verwertung der Rückstände von russischem Petroleum.* Die mit dem Namen „*Maxoutt*" bezeichneten Rückstände des russischen Petroleums liefern bei der trockenen Destillation im Gegensatz zu den Schieferölen und dem amerikanischen Petroleum 12—15% *aromatische KW-stoffe*, deren Menge vielleicht noch erhöht werden könnte, wenn man die gasförmigen Prodd., statt sie in schweren

KW-stoffen aufzufangen, durch starke Erniedrigung der Temperatur oder durch Druck verflüssigen würde. Die Menge des Benzols, Toluols und Xylols betragen resp. 8,04, 2,57 u. 1,05%. Das Rohbenzol, welches auf diesem Wege erhalten wird, geht hauptsächlich zwischen 100 und 140° über. Die Versuche, aus diesem Prod. Anilin oder Toluidine zu erhalten, gaben gute Resultate. Mit der Untersuchung eines höheren KW-stoffs vom F. 145—150°, der aus dem Mazoutt erhalten wird, ist der Vf. beschäftigt. (BPar. [3.] **9—10**. 2—3. [7/12.* 92.].) BODLÄNDER.

K., *Zur Gewinnung der Nebenerzeugnisse bei der Koksfabrikation.* Aus wirtschaftlichen Gründen hat die Industrie der Kohlendestillation nicht die Ausdehnung erlangt, welche ihr zukommt: trotz der Rentabilität der einzelnen Anlagen in Deutschland besorgt man, daſs der Absatz der wertvollen Nebenprodukte die groſsen Aufwendungen für die Anlage und den Betrieb der Fabriken dauernd lohnen werde. — Die wichtigsten Nebenprodukte der Kohlendestillation sind bisher: Teer, Ammoniak und Benzol. — 1. *Teer.* Im allgemeinen gilt der LUNGE'sche Satz: Bei niedriger Temperatur wird wenig Gas und viel Teer, bei hoher viel Gas und wenig Teer erhalten. Erhitzt man Kohlen im einseitigen geschlossenen Glasrohr, so treten zunächst neben den Wasserdämpfen hellleuchtend brennende Teerdämpfe auf; steigert man die Temperatur nicht höher als auf ca. 600°, so hört die Gasentwicklung bald auf, um darauf wieder stärker zu werden. Die Gase brennen nun mit schwach leuchtender Flamme u. sind frei von Teer. Das Austreiben der Teerverbindungen hat daher bei niedriger Temperatur zu geschehen und liefert im Groſsen nur 3% Ausbeute gegen 12% beim Laboratoriumsversuch. Im Groſsen findet durch längeres Verweilen der Teerdämpfe jedenfalls eine Zers. statt, die man durch Verkürzung des Weges der Gase, sowie durch Kühlung der oberen Ofenteile hintanzuhalten versucht hat, allein ohne Nutzen, da guter Koks nur in heiſsgehenden Öfen erzeugt wird. In den Abtreibeblasen des Teers bleibt Pech (bray) zurück, das sich als Bindemittel für die Brikettdarstellung als sehr wertvoll erwiesen hat. Der Vorschlag FRIEDR. C. G. MÜLLER's, den Teer in einem ersten Ofen bei höchstens 600° zu gewinnen u. dann in einem zweiten vollständig zu vergasen, hat sich als unvorteilhaft erwiesen. — 2. *Ammoniak.* Das NH_3-Wasser wird fast ausschlieſslich auf $(NH_4)_2SO_4$ verarbeitet, selten auf konz. NH_3-Wasser. Das gewonnene $(NH_4)_2SO_4$ ist von groſser Reinheit und wird als Düngemittel verwertet. Neuere Verss. über die Verwendung desselben zur Düngung haben gegenüber $NaNO_3$ sehr günstige Resultate ergeben. Vf. erwähnt beiläufig, daſs die von BUNSEN 1845 gelehrte Gewinnung des NH_3 beim Hohofenbetrieb sich nur für Hohöfen eignet, die mit roher Kohle arbeiten; und solche finden sich nirgends in Deutschland, sondern nur in Schottland und Nordamerika. Als NH_3 werden nur 11—15% des N-Gehaltes der Kohle gewonnen. Die NH_3-Ausbeute steigt mit zunehmender Temperatur, und die Wiederzersetzung des NH_3 wird hintangehalten durch einen Überschuſs indifferenter Gase bei Abschluſs von Luft. Vorschläge, die NH_3-Ausbeute durch Kalkzuschlag etc. zu erhöhen, haben sich bei der Kohlendestillation nicht bewährt. — 3. *Benzol.* Kohle liefert 3% Teer mit 0,8% Bzl.-Gehalt, so daſs Kohle 0,024% Teerbenzol ergiebt. Aus derselben Kohle erhält man aber 0,4% Gasbenzol, also 16,6-mal soviel als Teerbenzol. Die Benzoldarstellung bei der Kohlendestillation wird von den Fabriken geheim gehalten. Nach einem EP. von CARVÈS vom Jahre 1884 wird das Koksgas mit den bei der Teerdestillation erhaltenen Schwerölen in Berührung gebracht in mit Quarzbrocken angefüllten Scrubbern, die von Schweröl überrieselt werden. Das Schweröl nimmt das Bzl. auf und wird durch Dest. von letzterem getrennt, um dann in den Betrieb zurückzukehren. Eine Tonne Kohlen soll eine Ausbeute von 2,75 kg Bzl. liefern, wenn man nach einem anderen Verf. das von Teer und NH_3 durch Waschapparate, die mit Schweröl beschickt sind, streichen läſst. Die Ausbeute bei diesem technisch sehr komplizierten Verf. schwankt je nach der Natur der Kohle u. der Anlage von 0,3—0,7%. Augenblicklich erscheint

die Benzolgewinnung bei der Kohlendestillation als unlohnend, da eine Überproduktion betr. des Bzls. eingetreten ist durch die sogen. Carbonisierwerke Englands und die Verwendung des Bzl. auf die Anilinfarbenindustrie beschränkt geblieben ist. Da indes die Teer- und NH_3-Gewinnung die Kohlendestillation allein schon rentabel gestaltet, so fordert Vf. zu einer Vermehrung derartiger Anlagen auf. (St. **13**. 59—65.)
HEFELMANN.

G. Fähndrich, *Über das Auer'sche Gasglühlicht.* Der erste Incandeszenzbrenner von AUER v. WELSBACH aus dem Jahre 1885 hat in Deutschland nur wenig Beachtung gefunden, weil die Instandhaltung desselben sehr mühevoll war. Im Oktober 1891 hat AUER jedoch einen ganz neuen Glühkörper in Anwendung gebracht, der sich während 9 Monaten in Österreich gut bewährt haben soll. — Der erste Auerbrenner bestand: 1. aus dem die Hitze liefernden Bunsenbrenner; 2. aus dem Cylinderhalter mit der Vorrichtung zum Festhalten des Glühkörpers und 3. aus dem Glühkörper selbst. Bei dem neuen Auerbrenner ist der Bunsenbrenner mit Messingrohr von 10 mm Weite geblieben. Der darüber geschobene Cylinderhalter ist allmählich oben immer mehr erweitert worden, und durch eingelegte Messingteile wurde die Heizflamme mehr nach der Peripherie gedrängt, wodurch die Flamme nicht nur wirksamer, sondern auch geeignet geworden ist, gröfsere Glühkörper zu bewältigen. Da diese obere metallene Erweiterung des Cylinderhalters durch einen Specksteinring vom unteren Teil isoliert wurde, so konnte die Höhe des Bunsenbrenners verkürzt werden. Äufserlich gleicht der neue Auerbrenner jetzt dem Argandbrenner und kann auf jeden Leuchter aufgesetzt werden. Während der erste Auerbrenner bei 70 l Gasverbrauch 12—13 Kerzen Licht lieferte, giebt der neue Brenner bei 95—100 l Gasverbrauch sogar 20 Kerzen Licht. Verwendet man bei dem neuen Brenner statt der früheren Glühkörper den neuen Glühkörper, so erhält man bei 95 bis 100 l Gasverbrauch 50—60 Kerzen Licht, bei 120 l Gasverbrauch sogar 80 und mehr Kerzen; u. a. wurden in günstigen Fällen ermittelt bei 133 l Gasverbrauch 117 Kerzen, bei 75 l Gasverbrauch 75 Kerzen. Jedenfalls wird pro eine Kerze Licht nur 1,5 l Gas beansprucht. — Die Vorzüge des AUER'schen Brenners soll folgende Übersicht der Leuchtkraft verschiedener Gasbrenner erweisen:

Brennergattung	Gasverbrauch pro Stunde Liter	Leuchtkraft in Kerzen	Eine Kerze Licht erfordert Liter Gas
1. HOHLKOPF	150	13	11,5
2. ARGAND, gewöhnl.	160	16	10,0
3. Intensivlampen von SIEMENS IV	200	33	6,0
3. Intensivlampen von SIEMENS III	350	60	5 8
3. Intensivlampen von SIEMENS II	600	130	4,6
3. Intensivlampen von SIEMENS I	1400	300	4,6
3. Intensivlampen von SIEMENS 0	2000	500	4,0
3. Intensivlampen von SIEMENS 00	2400	650	3,7
4. Älter Auerbrenner	70	13	5,4
4. Älter Auerbrenner	100	20	5,0
5. Neuer Auerbrenner	95	50	2,0
5. Neuer Auerbrenner	120	80	1,5

Zu diesem Vorzug betr. der Leuchtkraft treten noch zwei weitere hinzu: 1. geringe Wärmeausstrahlung und 2. geringe Menge der Verbrennungsprodukte infolge des geringen Gasverbrauches. Diesen wesentlichen Vorzügen stehen allerdings gewisse Nachteile gegenüber, die mit der Natur des Glühkörpers u. seiner Aufhängung verbunden sind. Der Glühkörper ist sehr zerbrechlich, gleichgiltig, ob die Aufhängung

seitlich oder zentral erfolgt; auch über das Springen der Cylinder, die von gutem Material sind und nur im oberen Teile gebräunt werden, wird hie und da geklagt. — Verss., betreffs der Dauer der Leuchtkraft des Glühkörpers beim neuen Auerbrenner zeigten, dafs die Leuchtkraft in 524 Stdn. allmählich von 48 auf 34 Kerzen (um 29%) sank bei einem Brenner mit 95 l Gasverbrauch bei 22 mm Druck; bei einem Brenner mit 125 l Gasverbrauch bei 48—50 mm Druck sank die Leuchtkraft in 383 Stdn. von 84 auf 29 Kerzen (um 65%). Die Abnahme der Leuchtkraft ist also immer noch eine sehr bedeutende, wenn auch erheblich geringer, als beim alten Auerbrenner. Hoher Druck liefert auch beim Auer'schen Brenner viel Licht; hingegen auch schnelles Sinken der Leuchtkraft; einen hinreichenden befriedigenden Effekt erzielte Vf. mit 20—21 mm Druck. Um Explosionen und Zerspringen des Glühkörpers zu verhüten, hat das Anzünden sehr vorsichtig zu geschehen. Was die Kosten des Auerlichtes anbelangt, so stellt sich gegenüber gewöhnlichem Gaslicht trotz $2^1/_2$-mal so starker Leuchtkraft eine Ersparnis von 17% heraus, wenn man die Kosten der ersten Einrichtung unberücksichtigt läfst; das AUER'sche Gasglühlicht kostet fernerhin noch nicht $^1/_6$ soviel als das elektrische Glühlicht. Vf. befürchtet eine wirkliche Abnahme des Gesamtverbrauches an Leuchtgas nach Einführung des AUER'schen Gasglühlichtes nicht, da der jährliche Zuwachs den möglichen Ausfall decken werde. Nach Vorversuchen in Wien u. Budapest erscheint der Auerbrenner auch geeignet für die Strafsenbeleuchtung, wenn die Laternen dichter und vor Zugluft geschützt hergestellt werden: die Strafsenbeleuchtung wäre leicht auf die doppelte Helligkeit zu bringen. Um die Leuchtkraft der Auerbrenner völlig auszunutzen, erscheint es zweckmäfsig, auch solche mit 18—20 Kerzen mit einem Gasverbrauch von vielleicht 45—50 l zu schaffen; andererseits soll es auch möglich sein, solche mit 300, 500 und mehr Kerzen Licht herzustellen. Vf. tritt sehr warm für die Einführung des Gasglühlichtes ein und befürwortet dessen Installation u. Instandhaltung durch die bestehenden Gasanstalten. — Im Anschlufs an den Vortrag Vfs. macht noch KRÜGER nähere Mitteilungen über einzelne Punkte desselben, um die Bedenken Vfs. zu zerstreuen. (Gas. **35**. 527—32. [25/4.* 92. Bamberg.] Wien.) HEFELMANN.

Burschell, *Über den Cyangehalt der Gasreinigungsmassen und den Einfluſs des Ammoniaks bei der Regeneration.* Vf. führt die Entstehung der lästigen Rhodanverbb. in gebrauchter Gasreinigungsmasse darauf zurück, dafs in derselben vorhandenes Schwefelammon bei der hohen Temperatur, welche bei der Regeneration sich entwickelt, mit gebildetem Eisencyanür, resp. Berlinerblau sich unter Rhodanbildung umsetzt. Er schlägt deshalb vor, um einerseits einer zu hohen Erhitzung vorzubeugen und andererseits das schädliche Ammoniak rasch zu entfernen, dafs man die gebrauchte Masse bei möglichst hohem Feuchtigkeitsgehalt gleich nach dem Ausbringen aus dem Kasten siebt und in möglichst flacher Schicht zur Regeneration ausbreitet. Das sich in der Reinigungsmasse nicht noch mehr, oder alles, Cyan als Rhodan vorfindet, erklärt Vf. daraus, dafs aller H_2S u. Ammoniak schon im ersten Reinigungskasten gebunden werden, während viel Cyan erst im zweiten Kasten zur Absorption gelangt. (Gas. **36**. 7—10. Nov. 1892. Karlsruhe.) MUHLERT.

C. Istrati, *Analyse eines rauchlosen Pulvers.* Das Pulver bildete kleine, völlig cylindrische Stäbchen von <1 mm Durchmesser, 7 mm Länge, gelber Farbe u. von wachsartigem Aussehen. Es brannte ohne Explosion, gab an W. nichts ab u. lieferte nur wenig Asche. Zus. der getrockneten Substanz: 21,86% C; 3,33% H, 15,84% N; 58,97% O. Die nähere Unters. lehrte, dafs die M. neben 0,5% Harz 47% Nitroglycerin und 51,5% Trinitrocellulose enthielt. Das Nitroglycerin liefs sich mit Bzl. leicht extrahieren. Das Harz dient als schützender Überzug. (Bul. Soc. Sciinte Fizice din Bucuresci 1892. 225; ChZ. **16**. Rep. 377.) HEFELMANN.

Patente.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpatentes wird in der Weise abgeändert, dafs man an Stelle der sulfurierten Amidoverbb. die entsprechenden nicht sulfurierten Amine anwendet, andererseits kann an die Stelle von Dioxynaphtalin Dioxynaphtalinsulfosäure gesetzt werden. Man gelangt so zu den Kombinationen:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Anilin oder}\\ \alpha\text{- oder }\beta\text{-Naphtylamin}\end{array}\right\} + \alpha\text{-Amidonaphtoläther;}$$

dieselben liefern nach dem Weiterdiazotieren und Kombinieren mit β-Naphtoldisulfosäuren dunkelblaue bis blaugrüne Farbstoffe. Die aus Amidosulfosäure + Amidonaphtoläther und γ-Dioxynaphtalinsulfosäure dargestellten Produkte erzeugen blaugrüne bis schwarzblaue Nuancen. (Pbl. **13**. 1008. DRP. 65 077. 21/1. 90. — Zus.-Pat. zu 58 306. 28/3. 89.; C. **91**. II. 936.)

The Kerosene Company Limited und The Tank Storage & Carriage Company Limited, London. *Apparat zum Raffinieren von Rohpetroleum.* Das zu destillierende Mineralöl (Rohpetroleum) wird als auf 230—270° überhitzter Dampf mit noch stärker überhitztem Wasserdampf gemischt, welcher den Teer niederschlägt und die gereinigten Dämpfe in den Kondensator überführt, worauf das Kondensat nochmals auf 270—300 überhitzt und der Einw. von Wasserdampf ausgesetzt wird. Die zur Ausführung des Verf. dienende Apparatkombination besteht aus dem Mineralöl-, bezw. Teerüberhitzer, einem Dampfüberhitzer, Retorten und Kondensationsgefäfsen in solcher Verb., dafs sowohl die Mineralöl-, bezw. Teerüberhitzer einerseits mit dem Mineralöl-, bezw. Teerbehälter und andererseits mit den Retorten, als auch der Dampfüberhitzer mit den Retorten und letztere mit dem Öl- und Dampfüberhitzer und mit den Teerbehältern verbunden sind. (Pbl. **13**. 961. DRP. 64 330. 15/8. 91.)

B. Roedelius, Eberswalde, *Dachpappen-Anstrich.* Der Anstrich wird in der Weise hergestellt, dafs die die Grundmasse bildenden Teere, Peche, Öle etc. mit Magnesia und Kieselsäure, sowie mit einem Zusatz von kieselsaurem Natron und Eisen- und Bleioxyd derart vermischt und erhitzt werden, dafs während des Erkaltens und Erstarrens der Masse chemische Verb. der Bestandteile stattfindet. Der so erhaltene Anstrich soll aufserordentlich wetterbeständig sein und durch Sonnenhitze nicht dünnflüssig werden. (Pbl. **13**. 959. DRP. 64 680. 23/9. 91.)

Dr. F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden. *Darstellung von α-Oxyuvitinsäure.* Während sich bei der Einw. von Kohlensäure auf o-Kresolalkali oder -erdalkali bei Temperaturen unter 160° o-Kresolmonocarbonsäure bildet, entsteht über 160° ein Gemisch aus dieser Säure und α-Oxyuvitinsäure: $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\OH\\(CO_2H)_2\end{cases}$; bei 210—220°, am besten unter Anwendung von Druck, erhält man nur die letztere.

Die α-Oxyuvitinsäure wird aus der wss. Lsg. ihrer Salze durch Salzsäure gefällt; sie schm. bei ca. 290°;

Die Säure wird zur Herstellung von Farbstoffen benutzt. (Pbl. **13**. 1061. DRP. 65 316. 22/4. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Camphopyrazolon.* 22,4 kg camphocarbonsaures Äthyl ($C_{12}H_{20}O_3$) werden mit 10,8 g kg Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 100° erhitzt; Äthylalkohol destilliert ab, und es hinterbleibt ein krystallinisches Prod., das Camphopyrazolon ($C_{17}H_{20}ON_2$), welches nach dem Auswaschen mit Äther und Ligroin und Umkrystallisieren aus Spiritus bei 132—133° schmilzt. Es ist schwer löslich in h. W., leichter löslich nach Zusatz von Salzsäure, leicht löslich in h. A., unl. in Ä. u. soll analog dem Methylphenylpyrazolon für medizinische Zwecke Verwendung finden. (Pbl. **13**. 1057. DRP. 65 259. 1/9. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 24. Januar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 7. 15. Februar.

Anorganische Chemie.

H. L. Wheeler, *Über einige Alkalijodate. Mit krystallographischen Notizen von* **S. L. Penfield**. *Mit zwei Figuren im Text.* (ZAnorg. II. 437—48. — C. **92**. II. 506.) ARENDT.

T. E. Thorpe und **W. Kirman**, *Fluorsulfonsäure.* (ZAnorg. III. 63—66. — C. **93**. I. 9.) ARENDT.

Karl Seubert und **M. Elten**, *Über Thallosulfit.* Dasselbe wird erhalten durch Mischen der Lagg. von Thallosulfat und Natriumsulfit. 20 g Thallosulfat wurden in 80 ccm W. heifs gelöst und eine Lg. von 13 g Natriumsulfit (mit 40% wasserfreiem Salz) dazu gegeben. Es entsteht ein feinkörnig krystallinischer Nd., aus kurzen, derben Säulen bestehend. Die Mutterlauge wurde abgegossen, mit 50%igem A. dekantiert und zuletzt auf dem Saugfilter mit absol. A. gewaschen, bis eine Probe, in W. gelöst und mit verd. HNO_3 angesäuert, mit Bariumnitrat keine Fällung mehr gab. Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Das Tl wurde als Tl_2SO_4 bestimmt, die Bestimmung als TlJ lieferte zu niedrige Resultate. Auch die jodometrische Bestimmung der SO_3 lieferte unbrauchbare Resultate, es traten Nebenreaktionen unter Dunkelfärbung des abgeschiedenen Thalliumjodürs ein. Es wurde daher zuerst das Thallium mit Jodkalium gefällt und im Filtrate die SO_3 mit Brom oxydiert und als SO_3 gewichtsanalytisch bestimmt. Das Thallosulfit hat die Zus. Tl_2SO_3, ist weifs mit gelblichem Stich, l. in 30 Tln. W. von 15,5°, reichlicher l. in h. W., krystallisiert daraus in federförmig vereinigten feinen Nadeln, wl. in 50%igem A., hat $D^{19.8}$. = 6,4273. Im H-Strom erhitzt, färbt es sich zunächst dunkelgelb, dann plötzlich schwarz u. hinterläfst ein Gemenge von Sulfat, Sulfid u. kleinen Kügelchen von Metall. Durch seine Löslichkeit in W. ist es den Alkalisulfiten ähnlich. (ZAnorg. **2**. 434—36. Tübingen.) MUHLERT.

S. Paschkowezky, *Über die Darstellung von Magnesiumstickstoff.* Nach V. MERZ (**92**. I. 274) verbrennt Magnesiumpulver beim Erhitzen im trockenen Ammoniakstrom zu Stickstoffmagnesium. Zum näheren Studium der Rk. wurden vom Vf. je 20—25 g pulverförmiges Magnesium in mehreren Verss. in ein ca. 0,9—1 m langes schwer schmelzbares Glasrohr von 11—12 mm lichter Weite so eingefüllt, dafs eine gleichmäfsige, ca. 0,7 m lange Schicht entstand, hierauf durch einen mittels Ätzkali und gebrannten Kalk getrockneten Ammoniakstrom die Luft vollständig verdrängt u. nun das Rohr in einem guten Ofen für Elementaranalysen von vorne nach rückwärts schreitend erhitzt. Bei dem ersten Vers. wurde alles Magnesium gleichmäfsig auf Rotglut erhitzt, bei dem zweiten Vers. befanden sich vorn beginnend 0,1 m in Rotglut, die übrige Metallpulverschicht nur in mäfsiger Hitze. In beiden Fällen entzündete sich das vorn befindliche Metall, und ging dann die Verbrennung unter lebhafter Feuererscheinung im ersten Falle in ca. 42 Sekunden, im zweiten Falle in 2 Minuten 10 Sekunden über die ganze Länge der Magnesiumschicht; im letzteren war auch der Lichteffekt ein geringerer. Mit der Entzündung strömte massenhaft Wasserstoff durch das vorgelegte Absorptionswasser, und zwar noch längere Zeit, nachdem die Verbrennung unsichtbar geworden war. Der schliefslich nur geringe

Gasstrom konnte nur von der Zers. des Ammoniaks infolge der hohen Temperatur herrühren. Das Verbrennungsrohr war an den rotglühenden Stellen durch Siliciumbildung schwarzbraun geworden. Das gebildete *Stickstoffmagnesium* bestand aus porösen, leichten, lockeren, lichtgelblichen, dabei schwach grünstichigen Stengeln oder Brocken, welche auf der Oberfläche stark orange geflammt waren. Die Zus. entsprach im ersten Falle der reinen Verb. Mg_3N_2, während im zweiten Falle und in noch anderen modifizierten Verss. geringere Stickstoffmengen gefunden wurden. Es gelingt daher eine rückstandlose Azotierung des Magnesiumpulvers bei lockerer Verteilung desselben, überschüssigem Ammoniak und der erforderlichen Temperatur. — Viel langsamer als mit Ammoniak reagiert erhitztes Magnesium mit Stickstoff (**92**. I. 274) selbst, u. fand Vf., daſs sich das Magnesium weit einheitlicher azotiert, wenn der Stickstoff nicht durch das Verbrennungsrohr strömt, sondern in das einseitig zugeschmolzene Rohr geleitet wird. Die Röhre war ein wenig mehr als halb so lang wie bei obigen Verss., die Magnesiumschicht betrug bei 10—12 g Pulver ca. 0,35 m; es wurde die Luft durch reinen, trocknen Stickstoff verdrängt und dann zur Rotglut erhitzt. Der Stickstoffgehalt des so dargestellten *Magnesiumstickstoffes* (leichte, lockere, lichtgelbe Stengel, schwach graugrünlichstichig mit stellenweiser Orangefärbung der Oberfläche und eventuell auch der Bruchflächen) entsprach nahezu der reinen Verb. Mg_3N_2 (gefunden: 26,80; 27,09; 27,26; 27,43% — berechnet: 28,00% N. — Mit W. reagiert Magnesiumstickstoff ungemein leicht, ist dagegen wenig aktiv gegenüber Phenol, Triphenylphosphat, Benzylchlorid, Benzoësäureanhydrid etc. (Jpr. [2.] **47**. 89—94. [2/1.] Zürich. Univ.-Lab. Abteilung von Prof. V. MERZ.) WACHTER.

A. E. Nordenskiöld, *Neue Untersuchungen über das Molekulargewicht der Gadoliniterde.* Zur weiteren Bestätigung der vom Vf. schon früher (1886) gemachten Beobachtung, daſs die Gadoliniterde, ungeachtet sie nicht das Oxyd eines einzigen Grundstoffes bildet, sondern ein Gemisch aus mehreren Erdarten mit sehr verschiedenen Molekulargewichten (136—394) ist, stets, wenn sie in der Natur vorkommt, ein beinahe konstantes Molekulargewicht (258—271) hat, wurde eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen von Gadoliniterde der verschiedensten Mineralien durchgeführt. Zur Trennung der Gadoliniterde (Gadoliniumoxyd) von den Ceritoxyden wurden letztere aus der neutralen schwefelsauren Lsg. mittels Überschuſs von neutralem Kaliumsulfat gefällt. Das in Lösung Gebliebene wurde durch Ammoniak gefällt, die Fällung in HCl gelöst, wieder mit NH_3 gefällt, dann in H_2SO_4 gelöst u. schlieſslich aus der ziemlich sauren Lsg. die Gadoliniterde mittels sublimierter Oxalsäure gefällt. Bei nicht hinreichender Menge von K_2SO_4-Lsg. erwiesen sich die ausgefällten Ceroxyde ziemlich reich an Gadoliniterde, welch' letztere, auf das Molekulargewicht geprüft, stets ungefähr dasselbe Molekulargewicht wie die in dem Kaliumsulfat aufgelöste Erde zeigte Es lag also keine Gefahr für eine Ausfraktionierung eines wesentlichen Teiles der Bestandteile des Erdengemisches vor. Von 54 erhaltenen Zahlen seien erwähnt:

Molekulargewicht der Gadoliniterde aus verschiedenen Mineralien:

Orthit von Sandön	1 Teil	Erde	giebt	1,8702	Sulfat	=	275,8	Mol.-Gew.
Äschynit von Medåsen	„	„	„	1,8743	„	=	274,5	„
Samarskit von Marion Co. . .	„	„	„	1,8756	„	=	274,1	„
Euxenit von Alve	„	„	„	1,8832	„	=	271,7	„
Wöhlerit von Brevig	„	„	„	1,8860	„	=	270,9	„
Allanit von Gyttorp	„	„	„	1,9016	„	=	266,2	„
Gadolinit von Malmö	„	„	„	1,9157	„	=	262,1	„
Titanit von Renfrew	„	„	„	1,9221	„	=	260,3	„
Gadolinit von Carlberg . . .	„	„	„	1,9409	„	=	255,1	„
Kainosit von Hitterö	„	„	„	1,9448	„	=	254,0	„

Monazit von Dillingön	1 Teil Erde	giebt	1,9556	Sulfat =	251,2 Mol.-Gew.
Cerit von Riddarhyttan . . .	„ „	„	1,9643	„ =	248,9 „
Gadolinit von Gamla Kårarfvet	„ „	„	1,9681	„ =	247,9 „

Aus einer Zusammenstellung der früheren Bestimmungen des Molekulargewichtes der in verschiedenen Mineralien enthaltenen Gadoliniterde ergiebt sich, dafs bei Berücksichtigung der vom Vf. aus vollgültigen Gründen vorgenommenen Ausschliefsungen diese Werte auch ungefähr innerhalb der Grenzen 247,9—275,8 liegen; hierbei ist angenommen, dafs die betreffenden Erdarten nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzt sind.

Wie viel einfache Oxyde in der Gadoliniterde vorhanden sind, ist gegenwärtig unmöglich, anzugeben. RAMMELSBERG nahm an, dafs sich aus der Gadoliniterde folgende einfache Erdarten abscheiden lassen: Scandiumoxyd, Molekulargewicht 136; Yttriumoxyd 227; Philippiumoxyd 294; β-Yttriumoxyd 336; Erbiumoxyd 345; Samariumoxyd 348; α-Yttriumoxyd 362; Holmiumoxyd 368; Terbiumoxyd 380; Tuliumoxyd 390; Decipiumoxyd 390; Ytterbiumoxyd 394.

NILSON unterscheidet folgende zur Cerit- oder Gadolinitgruppe gehörende Erdarten: 1. Erdarten, fällbar durch K_2SO_4 aus gesättigter Sulfatlösung: Lanthanoxyd La_2O_3, Mol.-Gew. 325; Ceroxyd, Ce_2O_3, 327,0; Neodidymoxyd, Nd_2O_3, 329; Praseodidymoxyd, Pr_2O_3, 335,0; Scandiumoxyd, Sc_2O_3, 136. — 2. Nicht durch K_2SO_4 fällbar: Yttriumoxd, Y_2O_3, 225,8; Samariumoxyd, Sm_2O_3, 348,0; Gadoliniumoxyd, Gd_2O_3, 361,4 (?); Terbiumoxyd, Tr_2O_3, 374,2 (?); Erbiumoxyd, Er_2O_3, 380,0; Tuliumoxyd 389,4 (?); Ytterbiumoxyd, Yb_2O_3, 393,4. — Das Holmium enthält sicher mehrere Grundstoffe; das Decipium, Philippium und Mosandrium sind als Gemisch zweier oder mehrerer obiger Grundstoffe erkannt.

Aus einer vom Vf. gegebenen Übersicht des Auftretens isomorpher Grundstoffe im Mineralreich läfst sich folgendes zeigen: Wenn einander nahe stehende einfache Stoffe in der Natur in verschiedenen Mineralien an einer Menge von Fundorten vorkommen, so enthalten diese Mineralien in der Regel nur den einen dieser Stoffe, entweder rein oder unbedeutend durch eine ihm nahestehende Substanz verunreinigt. — Im Gegensatz hierzu enthält kein Mineral der Gadolinitgruppe ausschliefslich oder hauptsächlich eine einzige der dieser Gruppe angehörenden Erdarten, und gilt das Gleiche auch für die Mineralien der Ceritgruppe. — Reaktionen: 1. Fällung mit Oxalsäure: Die Gadoliniterde wird nach BLOMSTRAND vollständig mittels Oxalsäure im Überschufs aus einer ammoniakfreien, ziemlich sauren schwefelsauren Lsg. als krystallinisches, leicht auszuwaschendes Oxalat gefällt, welches nicht durch das Filter geht. — Die Fällung geschieht fast ebenso vollständig mit überschüssiger Oxalsäure aus einer ammoniakfreien Lsg. in überschüssiger Salzsäure oder Salpetersäure.

2. Abtreiben mittels Schwefelsäure: Das aus Oxyd und H_2SO_4 erhaltene Gadoliniumsulfat kann ohne Gewichtsverlust lange bei einer der Rotglut sich nähernden Temperatur erhitzt werden. Die klare Lsg. des Sulfats reagiert schwach sauer.

3. Löslichkeit in Ammoniumcarbonat und Ammoniumoxalat. Durch eine konz. Lsg. von saurem Ammoniumcarbonat in einer Gadoliniumsulfatlsg. bewirkte Fällung löst sich sowohl bei Zusatz von Ammoniak, als auch von Ammoniumoxalat augenblicklich auf; die klare Fl. trübt sich jedoch bei genügender Konzentration wieder, u. es erfolgt Ausscheidung eines Teiles der Gadoliniterde. — Kaliumceriumsulfat u. Kaliumthoriumsulfat lösen sich ebenfalls leicht u. vollständig in einer Mischung von Ammoniumcarbonat u. Ammoniak.

4. Löslichkeit in Kalium- und Natriumcarbonat. Durch Glühen des Oxalats erhaltene Gadoliniterde ist in Kalilauge und Natronlauge unl., nimmt beim Behandeln mit den Dicarbonaten der Alkalien Kohlensäure auf und ist dann die weifs gewordene Salzmasse unter Entweichen von CO_2 in der Siedehitze löslich. Aus

dieser Lsg. wird die Gadoliniterde durch Alkalihydrat und Natriumphosphat gefällt. — Gadoliniterde löst sich beim Kochen mit Kalium- oder Natriumcarbonat klar auf, dagegen nicht beim Kochen mit einer Mischung von Kalihydrat und Kaliumcarbonat.

Obige Rkk. sprechen nicht dafür, daſs die zur Yttererdegruppe gehörenden Erdarten Sesquioxyde sind, u. scheinen diese Erdarten der Talkerde analog zusammengesetzt oder auch gleich der Zirkonsäure Dioxyde zu sein. (Jpr. [2.] **47**. 1—27. 2/1.)

WACHTER.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.* 1877 beschrieb VORTMANN einige kohlensäurehaltige Oktamminkobaltsalze, die er als Sulfatocarbonat, Nitratocarbonat etc. bezeichnete. Auf Grund der Wahrnehmung, daſs sein Nitratocarbonat, $NO_3(Co.4NH_3).CO_3$, in der richtigen Menge Schwefelsäure gelöst, mit Weingeist ein Salz von der Zus. $NO_3(Co.4NH_3).SO_4.2H_2O$ abschied, schrieb er diesen Verbb. eine den Purpureosalzen der Dekamminreihe analoge Konstitution zu. Das Nitratosulfat VORTMANN's hat aber nach Vf. eine andere Zus., u. seine kohlensäurehaltigen Verbb. sind vielmehr eigentümliche *Carbonatopurpureosalze der Tetramminreihe*, z. B. der Zus. $(CO_3 : Co.4NH_3).Cl$. Die CO_2 zeigt in diesen Salzen nicht ihre gewöhnlichen Rkk. u. ist bei gew. Temperatur nicht durch ein klares Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak nachweisbar. Bei doppelten Umsetzungen mit anderen Salzen bleibt sie unversehrt, während das andere elektronegative Radikal mit anderen vertauscht wird, alle löslichen Salze dieser Reihe zeigen gemeinsame Rkk. und geben bei kurzem Stehenlassen mit Natriumdithionat das prachtvoll glänzende Carbonatodithionat, $(CO_3 : Co.4NH_3)_2.S_2O_6$. Charakteristisch ist besonders, daſs in dem normalen Carbonat, $(CO_3 : Co.4NH_3)_2CO_3.3H_2O$, gerade ein Drittel der CO_2 schon in der Kälte durch $CaCl_2$ gefällt wird unter Bildung von Carbonatochlorid. Die Salze werden durch mäſsig verd. SS. in Tetramminpureosalze, durch sehr verd. SS. dagegen in Tetramminroseosalze verwandelt, indem CO_2 abgespalten wird. Folgende Salze wurden dargestellt und analysiert:

Carbonatosulfat, $(CO_3 : Co.4NH_3)_2.SO_4.3H_2O$. Man löst 20 g Kobaltcarbonat unter Erwärmen in der eben nötigen Menge verd. H_2SO_4 und gieſst die klare Lsg. in ein Gemisch von 250 ccm konz. NH_3 und einer Lsg. von 100 g kohlens. Ammon in 500 ccm W. Die tiefviolette Lsg. wird durch 2—3-stündiges Durchleiten von Luft oxydiert, die blutrote Lsg. auf dem Wasserbad unter häufigem Zusatz von festem kohlens. Ammon auf 300 ccm eingeengt, dann von abgeschiedenen schwarzen Kobaltoxyden abfiltriert und in derselben Weise auf 200 ccm eingedampft. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Salz in prachtvoll granatroten, scheinbar quadratischen Prismen ab von oft 1 cm Länge und mehreren mm Durchmesser. Verliert alles W. neben Vitriolöl, dann nichts mehr bei 100°. — *Carbonatonitrat*, $2(CO_3 : Co.4NH_3.NO_3).H_2O$. Wird wie das Sulfat dargestellt. Rhombische Tafeln, oft rektangulär, mit einer oder mehreren Ecken unter einem Winkel von 35° abgeschnitten. L. in ca. 15 Tln. W. mit tief karmoisinroter Farbe. Verliert sein Krystallwasser nicht neben H_2SO_4, aber bei 100°, u. nimmt es beim Stehen über W. wieder auf. *Carbonatochlorid*, $(CO_3 : Co.4NH_3).Cl$, wurde von VORTMANN durch Erhitzen des Nitrats mit konz. NH_4Cl-Lsg. erhalten, aber nicht rein. Vf. stellt es wie das Sulfat dar unter Zusatz von 2—3 Vol. A. zu der konz. Lsg. Prachtvoll glänzende, karmoisinrote Blätter, welche sich unter der Fl. nach einigen Stunden in 4- und 6-seitige Prismen umwandeln. Verliert bei 100° stetig an Gewicht. *Carbonatobromid*, $(CO_3 : Co.4NH_3).Br$, schöne, bräunlich-violette, ziemlich groſse Nadeln, wl. in W. *Carbonatojodid*, $(CO_3 : Co.4NH_3)J$, wird aus Lsg. von 2 g Nitrat in 50 g W. auf Zusatz von 5 g NH_4J gefällt. Karmoisinrote, kleine Nadeln. Oder es wird wie das Sulfat dargestellt, aber unter Zusatz von 200 g Ammoncarbonat u. Abdampfen nur auf 500 ccm. *Carbonatogoldchlorid*, $2[(CO_3 : Co.4NH_3).AuCl_4].H_2O$, wird durch Eingieſsen einer

5%igen Lsg. von Nitrat in 5%ige neutrale Natriumgoldchloridlsg. erhalten. Glänzender, bräunlich-roter, grofskrystallinischer Nd., bestehend aus rhomboiden Tafeln und flachen Nadeln. *Carbonatoplatinchloriir*, $(CO_3 : Co.4NH_3)_2.PtCl_4$, fällt man aus Nitratlsg. durch K_2PtCl_4. Kleine, (u. Mk.) breite, farnkrautähnliche Blätter. *Carbonatoplatinchlorid*, $(CO_3 : Co.4NH_3)_2.PtCl_6.2H_2O$, aus 1%igen Lsgg. durch Natriumplatinchlorid gefällt, ist rötlich chamoisfarben, u. Mk. Warzen oder Sterne flacher Nadeln. Aus stärker verd. Lsgg. erhält man kleine, quadratische Tafeln. Verliert neben H_2SO_4 ein Mol., bei 100° das andere Mol. Krystallwasser. *Carbonatodithionat*, $(CO_3 : Co.4NH_3)_2.S_2O_6$, wird aus kalt gesättigten Lsgg. der ll. Salze durch ebenfalls gesättigte Lsg. von $Na_2S_2O_6$ gefällt als prachtvoller, karmoisinroter Nd., u. Mk. rhomboidale Tafeln von 68°. Wird zur Reinigung mit etwas W. und halbverdünntem A. gewaschen. *Carbonatocarbonat*, $(CO_3.CO.4NH_3)_2.CO_3.3H_2O$, wird am besten erhalten durch Zusammenreiben von Jodid mit frisch gefälltem kohlens. Silber u. ganz wenig W. u. Versetzen des Filtrates mit 2—3 Vol. Weingeist. Blätterig kryst., karmoisinroter Nd., sl. in W. mit stark alk. Rk. Durch Sättigen der konz. Lsg. mit CO_2 u. Fällen mit 2—3 Vol. A. erhält man das saure Carbonat als schief abgeschnittene Nadeln.

Ausgehend von diesen Carbonatopurpureosalzen hat Vf. eine Reihe der bisher sehr unvollständig bekannten Tetramminroseokobaltsalze dargestellt. Dieselben zeigen sich in ihren Eigenschaften analog den Luteosalzen und den Pentamminroseosalzen, und Vfs. Auffassung von der Konstitution dieser Salze, welche durch die Formeln (wo a = NH_3 ist):

$$Co\begin{cases}aCl\\aCl\\a.a.a.a.Cl\end{cases} \qquad Co\begin{cases}OH_2Cl\\aCl\\a.a.a.a.Cl\end{cases} \qquad Co\begin{cases}OH_2Cl\\OH_2Cl\\a.a.a.a.Cl\end{cases}$$

(Luteosalze) . (Pentamminroseosalze) (Tetramminroseosalze)

ihren Ausdruck findet, wird hierdurch bestätigt. Chlorid und Bromid krystallisieren in scharf ausgebildeten, nicht regulären Oktaedern, sind auch hochrot (ein wenig dunkler als die Pentamminsalze), verlieren bei 100° 1 Mol. W. und gehen in die entsprechenden Chloro- u. Bromotetramminsalze über, ebenso analog ist das Sulfat. Auch finden wir die schwerlöslichen, in sechsseitigen, rotbraunen Tafeln krystallisierenden Sulfatplatinchloriddoppelsalze und die braunen, stark dichroitischen Sulfatgoldbromiddoppelsalze und die Kobaltid-, Ferrid- und Chromidcyandoppelsalze und Natriumpyrophosphatdoppelsalze. Die Pentamminsalze fällen aus Silbernitratlsg. Silberoxyd erst wenn $^1/_3$ ihrer Säure mit NaOH gesättigt ist, die Tetramminsalze thun dasselbe, wenn $^2/_3$ ihrer Säure abgestumpft ist.

Tetramminroseokobaltchlorid, $(Co.4NH_3.2OH_2).Cl_2$. Man löst 5 g reines Carbonatotetramminchlorid in 25 ccm kaltem W., setzt zuerst 10 ccm verd. HCl zu, bis alle CO_2 entwichen ist, und setzt nun unter guter Kühlung 100 ccm konz. HCl zu. Das abgeschiedene Salz wird mit konz. HCl und dann mit 95%igem A. gut gewaschen u. an der Luft getrocknet. Kleine, dunkel-hochrote, kaum reguläre Oktaeder. Löst sich leicht in fast gesättigter $HgCl_2$-Lsg., enthält also kein Pentamminsalz. — *Tetramminroseokobaltbromid* bildet kleine hochrote Oktaeder. *Tetramminroseokobaltsulfat*, $(Co.4NH_3.2OH_2)_2.3SO_4.3H_2O$, wird erhalten durch Lösen von 5 g Carbonatsulfat in 100 ccm kalten W., Versetzen mit 10 ccm verd. H_2SO_4 und Fällen mit 50—60 ccm A. In kalter konz. H_2SO_4 löst es sich mit tief violetter Farbe, die Lsg. unter Kühlung allmählich mit konz. Salzs. versetzt, solange sich noch HCl entwickelt, setzt in 24 Stunden alles Co als grünes Praseochlorid ab, war also frei von Pentamminsalz. Es ist l. in 35 Tln. kaltem W., leichter auf Zusatz von verd. Salz- oder Schwefels. Löst man das Salz in 30 Tln. W. und etwas verd. H_2SO_4 und versetzt 10 ccm einer 10%igen Lsg. von $H_2PtCl_6.6H_2O$, so erhält man das *Tetramminroseokobalt-Sulfat-*

platinchlorid, $(Co.4NH_3.2OH_2)_2 \lessdot^{2SO_4}_{PtCl_6}$, als glänzenden, rotbraunen Nd., bestehend aus fast regulären, sechsseitigen Tafeln. Analog entsteht das *Tetramminroseokobalt-Sulfatgoldbromid*, $(Co.4NH_3.2OH_2) \lessdot^{SO_4}_{AuBr_4}$, als brauner, fast metallglänzender Nd. Nach bekannter Methode wurden ferner erhalten *Tetramminroseokobalt-Kobaltidcyanid* $(Co.4NH_3.2OH_2).CoCy_6$, als karmoisinrotes Krystallpulver, und *Tetramminroseokobalt-Pyrophosphat*, $4(Co.4NH_3.2OH_2)3P_2O_7.6H_2O$, als blafsrote, verfilzte Nadeln. — Während Pentamminroseosulfat mit Ammoniumoxalat als Oxalat gefällt wird, liefert das entspr. Tetramminsalz ein *Tetramminroseokobalt-Sulfatoxalat*, $(Co.4NH_3.2OH_2)_2 \lessdot^{C_2O_4}_{2SO_4}$, als hochroten, krystallinischen Nd., u. Mk. aus knotigen Aggregaten bestehend. (ZAnorg. 2. 279—300. September 1892. Polytechn. Lab. Kopenhagen.) MUHLERT.

S. L. Penfield, *Über die Krystallographie der Cäsiummercurihaloide. Mit 32 Figuren im Text.* (ZAnorg. II. 420—33. — C. **92**. II. 609.) ARENDT.

H. L. Wells und **H. L. Wheeler**, *Über einige Doppelhalogenverbindungen des Silbers und der Alkalimetalle. Nebst ihrer Krystallographie, von* **S. L. Penfield**. *Mit zwei Figuren im Text.* (ZAnorg. II. 301—3. — C. **92**. II. 509.) ARENDT.

H. L. Wells und **H. L. Wheeler**, *Über Cäsium- und Rubidium-Chloraurate sowie -Bromaurate. Nebst ihrer Krystallographie, von* **S. L. Penfield**. *Mit fünf Figuren im Text.* (ZAnorg. II. 304—10. — C. **92**. II. 508.) ARENDT.

M. C. Lea, *Über die Bestimmung und Entwässerung des Silberoxyds.* (ZAnorg. II. 449—50. — C. **92**. II. 610.) ARENDT.

M. C. Lea, *Über schwefelsaures Silberoxydul.* (ZAnorg. III. 1—10. — C. **92**. II. 822.) ARENDT.

H. L. Wells, *Über die Cäsiummercurihaloide.* (ZAnorg. II. 402—19. — C. **92**. II. 609.) ARENDT.

Organische Chemie.

W. H. Wenger, *Löslichkeit von Weinstein in verdünntem Alkohol.* Bei etwa 25° sind in einem Liter der gesättigten Lsg. enthalten:

Lösungsmittel:										
Alkohol von	90	80	70	60	50	40	30	20	10%	Wasser
Weinstein	0,15	0,19	0,30	0,41	0,79	1,32	1,96	3,01	4,51	5,75.

(AmCh. **14**. 624—25. Dezember 1892.) BODLÄNDER.

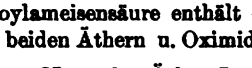
G. Minunni, *Struktur der aliphatischen isomeren Oxime.* In einer kürzlich erschienenen Arbeit (**92**. II. 641) von HANTZSCH über die Affinitätskonstanten der Oximsäuren betrachtet derselbe die erhaltenen Resultate als Beweis für die identische Struktur der in die Unters. gezogenen Verbb. Dieselben würden sämtlich die Gruppe $-C \lessdot^{OH}_{O}$ enthalten, und folglich wäre die Strukturtheorie des Vf's. nicht im stande, die Isomerie in diesem Falle zu erklären. Ehe Vf. die Resultate von HANTZSCH und MIOLATI diskutiert, will derselbe die Anwendung seiner Theorie auf die Isomerie der aliphatischen Oxime untersuchen.

Nach dem Fundamentalsatze dieser Theorie kann jede organische Substanz, die die Kette $X{-}C{-}C{-}X$ enthält, in welcher X ein mehrbasisches Element bedeutet, in eine isomere Verb. umgewandelt werden. Bei der molekularen Umlagerung verwandelt sich die Kette in den Kern $\begin{matrix} C-X \\ \| \\ C-X \end{matrix}$. Die aliphatischen Dioxime und Mon-

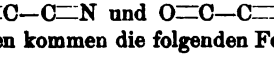
oxime, von denen man thatsächlich Isomere kennt, enthalten ohne Ausnahme die Kette X=C—C=N. In dem Äther und der normalen Oximidobernsteinsäure findet sich an der Stelle von X ein Atom O, in dem normalen Chloroglyoxim ein zweites Atom N. Die normalen Dioxime der Bernsteinsäure, Propionsäure und Buttersäure enthalten die beiden Ketten O=C—C=N und N=C—C=N. Das normale Dioxim der Benzoylameisensäure enthält die Ketten C=C—C=N und O=C—C=N.

Den beiden Äthern u. Oximidobernsteinsäuren kommen die folgenden Formeln zu:

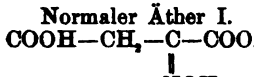
Normaler Äther I.



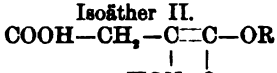
Isoäther II.



Normale Säure III.

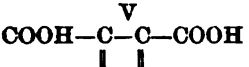


Isosäure IV.

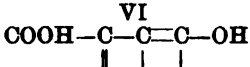


Dem bei 54° schm. Äther von PIUTTI entspricht die Formel I, dem Äther von EBERT, F. 107°, entspricht II, der Oximidobernsteinsäure, F. 88°, die sich durch Verseifung des PIUTTI'schen Äthers erhalten läfst, entspricht III, und ihrer bei 125° schm. isomeren Verb. entspricht IV. Die normale Dioximidobernsteinsäure (V) kann sich in drei Isomere umwandeln (VI—VIII).

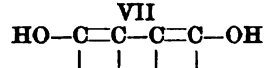
V



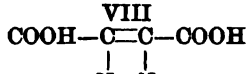
VI



VII



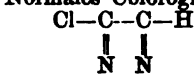
VIII



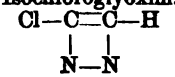
Bis jetzt kennt man mit Sicherheit zwei isomere Dioximidobernsteinsäuren und eine Acetylverb., die wahrscheinlich das Derivat einer dritten ist.

Nach HANTZSCH und WERNER müssen vier isomere Chloroglyoxime bestehen, während man im Einklange mit Vf's. Theorie nur zwei kennt:

Normales Cbloroglyoxim

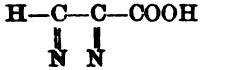


Isochloroglyoxim.

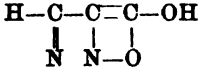


Die Dioximidopropionsäuren können in den Modifikationen IX—XI bestehen:

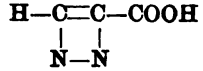
IX



X

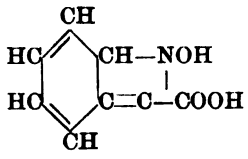


XI



Gegen die Hypothese, dafs die Isoximidsäuren die Gruppe $=C<^{OH}_{O-}$ enthalten, welche Vf. *Isocarboxylgruppe* zu nennen vorschlägt, spricht zunächst keine Thatsache. HANTZSCH hat gefunden, dafs die Werte der Affinitätskonstanten der normalen Oximidsäuren nur wenig von den Konstanten der Isosäuren abweichen, was nach demselben gegen den Vf. spricht, weil es die Existenz des normalen Carboxyls auch

in den Isosäuren vermuten läfst. Vf. bemerkt dazu, dafs auch er in den der Unters. unterworfenen Isoximidsäuren ein normales Carboxyl annimmt. Was das Isoxim der Benzoylameisensäure anlangt, so kann man unbedenklich dafür die nebenstehende Formel annehmen, die Carboxyl wie das normale Oxim enthält. Im Gegensatze zu dem, was HANTZSCH gesagt hat, enthalten auch der Isoäther und die Isoximidobernsteinsäure (vergl. die Formeln II u. IV) nach des Vfs. Theorie ein normales Carboxyl aufser einem Isocarboxyl, u. dasselbe kann auch von den bisher bekannten Isodioximidsäuren gesagt werden. Aber wenn auch die fraglichen Säuren nur das Isocarboxyl enthielten, so würden doch ihre Affinitätskonstanten von denen der normalen isomeren Säuren nicht so verschieden sein können, wie die Konstanten der Isodehydracetsäure, Dehydracetsäure, Rhodanessigsäure und Dioxythiazol aus dem einfachen Grunde, weil zwischen diesen isomeren Verbb. tiefe Strukturverschiedenheiten bestehen, während das bei den isomeren Oximidsäuren nicht der Fall ist.



Das Bestreben von HANTZSCH auf Grund der Affinitätskonstanten der isomeren Oximidsäuren, die vom Vf. vorgeschlagenen Formeln zu bestreiten, ist demnach vollständig vergeblich. (Gz. **22**. II. 431—38. 7/11. 92. Palermo. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

E. Merck, *Adonit, ein krystallisierender Körper aus Adonis vernalis.* Neben anderen Körpern erhielt Vf. aus deutscher Adonis vernalis, die zur Blütezeit eingesammelt war, ca. 4% einer neuen Zuckerart, $C_5H_{12}O_5$, die Vf. *Adonit* nennt. Adonit ist ll. in W.; die Lsg. schmeckt anfänglich süfs, hinterläfst jedoch auf der Zunge ein stumpfes Gefühl. Aus konz. wss. Lsgg. scheidet sich Adonit in derben, zentimetergrofsen, wasserklaren Prismen ab, aus h. A. in kurzen weifsen Nadeln, ll. in h. A., unl. in Ä. u. PAe., F. 102° (sintert bei 99°). Bei 95—105° getrocknet erleidet Adonit keine Gewichtsabnahme, bei 115° nimmt er $^1/_8$% seines Gewichtes an O auf, ohne die Krystallform und F. zu ändern. Rk. neutral; reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, bräunt wss. Alkalien nicht und l. sich in konz. H_2SO_4 zu einer farblosen Fl. auf. Beim Erhitzen auf dem Pt-Blech entwickelt sich schwacher Caramelgeruch; im Kölbchen erhitzt, sd. die geschmolzene M. bei 140°, das Thermometer steigt dann rasch bis 280—290°, und es geht unter Wasserabspaltung ein gelbes, saures Öl über, das ll. in W. und A. ist. Adonit ist optisch inaktiv und wahrscheinlich ein neuer fünfatomiger A. — Nach Verss. von R. KOBERT ist Adonit ohne spezifische Wirkung auf den tierischen Lebensprozefs. — PODWYSSOTZKI hatte 1888 aus Adonis vernalis eine kryst. Zuckerart *„Adonidodulcit"*, prachtvolle Prismen, erhalten, jedoch nähere Angaben über Formel, F. etc. unterlassen. (Sep. v. Vf. Darmstadt.) HEFELMANN.

C. Matignon, *Thermische Untersuchung über die Harnstoffderivate.* 1. Harnstoff, Äthylharnstoff, Sulfoharnstoff und Guanidin. BERTHELOT und PETIT haben die Bildungswärme des *Harnstoffs* bestimmt, während Vf. die basische Funktion desselben untersuchen will. Die Neutralisationswärme des Harnstoffes durch Salpetersäure ist sehr gering und wird Null, wenn man zu der Konzentration $^1/_{24}$ Mol. pro Liter gelangt, zum Beweis, dafs das Harnstoffnitrat von dem W. vollständig dissociiert wird. Die Neutralisationswärme von $^1/_8$ Mol. pro Liter beträgt +0,13 Cal., löst man Harnstoffnitrat in W. in dem Verhältnis, dafs man denselben Endzustand hat, wie bei dem eben angegebenen Versuch, so erfolgt eine Wärmeabsorption von 10,7 Cal. Die Lösungswärmen des Harnstoffes (−3,6 Cal.) und des festen Salpetersäuremonohydrats (+ 6,6 Cal.) führen mit diesen Zahlen zu der Beziehung:

$$HNO_3 \text{ fest} + CON_2H_4 \text{ fest} = HNO_3.CON_2H_4 \text{ fest} \ldots +13{,}8 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl ist geringer als die der schwächsten Basen der Mineralchemie. Anilin ist eine viel stärkere Base. Seine mit Salpetersäure gesättigte Lsg. würde +7,4 Cal. geben, während Harnstoff nur +0,2 Cal. giebt.

Äthylharnstoff. Verbrennungswärme 1 Mol. bei konstantem Volum +471,9 Cal., bei konst. Druck 472,2 Cal. Hieraus folgt:

$$C_2 \text{ Diamant} + O + N_2 + H_6 = CON_2H_3(C_2H_5) \text{ fest} \ldots +86{,}7 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme des Äthylharnstoffes ist gering und beträgt nur ($^1/_{24}$ Mol. = 1 l) −2,30 Cal. Vergleicht man die Verbrennnungswärme des Äthylharnstoffes mit der des Harnstoffes (151,5), so erhält man eine Differenz (320,7 Cal.) die gröfser ist, als sie gewöhnlich zwischen einer Verb. und ihrem Äthylderivat beobachtet ist. Die thermische Gleichung für die Bildung des Äthylharnstoffes aus A. u. Harnstoff ist:

$$C_2H_5OH \text{ flüssig} + CON_2H_4 \text{ fest} = CON_2H_3(C_2H_5) \text{ fest} + H_2O \text{ flüssig} \ldots + 3{,}8 \text{ Cal.}$$

Sulfoharnstoff. Verbrennungswärme 1 Mol. bei konst. Volum +341,9 Cal., bei konst. Druck +342,8 Cal.

$$CSN_2H_4 + {}^7/_2O_2 = CO_2 + H_2SO_4 \text{ gelöst} + H_2O \text{ flüssig} + N_2 \ldots +342{,}8 \text{ Cal.}$$

Der Endzustand der Schwefelsäure entspricht $H_2SO_4.200H_2O$. Man kann daraus für die Bildung des festen Sulfoharnstoffes aus den Elementen +30,5 Cal. ableiten. Die Lösungswärme des Mol. ($^1/_2$ Äq. = 1 l) beträgt −5,33 Cal. Der Ersatz eines Atoms Schwefel durch Sauerstoff im Schwefelkohlenstoff (bei dessen Umwandlung zu CO_2) entwickelt 60,6 Cal., im Sulfoharnstoff ist diese Zahl etwas schwächer = 50,3 Cal.)

Die Bestimmung der Neutralisationswärme des Sulfoharnstoffes ergab:

$$HNO_3 \text{ fest} + CSN_2H_4 \text{ fest} = HNO_3.CSN_2H_4 \text{ fest} \ldots +9{,}8 \text{ Cal.}$$

Durch den Ersatz des O durch S wird also die Basizität des Harnstoffes verringert, u. es scheint demnach, als ob der S negativer als der O sei. Indes besitzt der Sulfoharnstoff keine schwache Säurefunktion, denn seine Lösungswärme in Kali ist genau dieselbe wie im W.

Ammoniumsulfocyanat. Verbrennungswärme bei konst. Volum +344,0 Cal., bei konst. Druck +345,0 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +28,4. Die Umwandlung des Sulfocyanats ist schwach exothermisch und entwickelt 30,5—28,4 = 2,1 Cal.

Guanidin und seine Salze (vergl. **92.** II. 199).

2. Harnstoffderivate der normalen Säuren. *Formylharnstoff u. Acetylharnstoff* (vgl. **91.** II. 296).

3. Harnstoffderivate der einbasischen und mehratomigen Säuren mit zwei Atomen Kohlenstoff. *Glykolylharnstoff (Hydantoin).* Verbrennungswärme bei konstantem Volum 312,4 Cal., bei konst. Druck 311,9 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +109 Cal. Die Bildung aus Glykolsäure und Harnstoff ist exothermisch:

$$C_2H_4O_3 + CON_2H_4 = C_3O_2N_2H_4 + 2H_2O \ldots +5{,}6 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme ($^1/_{25}$ Mol. = 1 l) ist −6,1 Cal. Die Löslichkeit in Kali ist bedeutend gröfser als die im W., das Kali reagiert auf Hydantoin. Zwischen dem Harnstoff und der Glykolsäure einerseits und dem Hydantoin andererseits steht der *glykolsaure Harnstoff.* Vf. hat dieses neue Salz dargestellt und seine thermischen Konstanten bestimmt. Seine Lösungswärme ($^1/_{10}$ Mol. = 1 l) ist −8,2 Cal. Die Verb. von Harnstoff und Glykolsäure unter denselben Konzentrations- und Tempe-

raturverhältnissen giebt nur eine schwache Entwicklung von ungefähr +0,1 Cal. Das Salz ist somit beinahe vollständig dissociert, und man kann also daraus seine Bildungswärme aus fester Säure u. festem Harnstoff ableiten:

$$C_2O_3H_4.CON_2H_4 \text{ fest} + H_2O =$$
$$C_2O_3H_4 \text{ gelöst} + CON_2H_4 \text{ gelöst} \ldots\ldots -8{,}2 \text{ Cal.}$$

FORCRAND hat für die Lösungswärme der Glykolsäure —2,8 Cal. angegeben, folglich:

$$C_2O_3H_4 \text{ fest} + CON_2H_4 \text{ fest} = C_2O_3H_4.CON_2H_4 \text{ fest} \ldots +2{,}0 \text{ Cal.}$$

Die Bildungswärme des Harnstoffglykolats aus den Elementen ist —243,4 Cal, Die Bildung des Hydantoins aus Harnstoffglykolat giebt eine schwache Wärmeentwicklung von +3,6 Cal.

Vf. hat ebenfalls den *amidoessigsauren Harnstoff* dargestellt. Derselbe bildet grofse, glänzende Krystalle, die sich in wss. Lsg. vollständig dissociieren. Die Bildungswärme dieses Salzes aus Glykokoll u. Harnstoff entwickelt nur +0,8 Cal. Die direkte Bildung des Hydantoins aus Harnstoffamidoacetat würde geben:

$$C_2O_2NH_5.CON_2H_4 \text{ fest} =$$
$$C_3O_2N_2H_4 \text{ fest} + H_2O \text{ flüssig} + NH_3\text{-Gas} \ldots\ldots -14{,}6 \text{ Cal.}$$

Hydantoinsäure. Verbrennungswärme bei konst. Volum 308,9 Cal., bei konst. Druck 308,4 Cal. Bildungswärme aus den Elementen 181,6 Cal. Die Hydantoinsäure ist einbasisch, die Lsg. in Kali entwickelt +6,8 Cal., überschüssiges Kali verändert diesen Wert nicht. Die Lösungswärme der Säure in W. ist —6 bis —7 Cal., so dafs die Neutralisationswärme der gelösten Säure ungefähr 13 Cal. sein mufs, ein Wert, der auch für die gewöhnlichen einbasischen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure etc. gilt.

Der Übergang von Hydantoin in Hydantoinsäure entwickelt:

$$C_3O_2N_2H_4 \text{ fest} + H_2O \text{ fest} = C_3O_3N_2H_6 \text{ fest} \ldots +2{,}2 \text{ Cal.}$$

In alkal. Lsg., wo diese Umwandlung direkt vorgenommen werden kann, ist diese Rk. viel exothermischer:

$$C_3O_2N_2H_4 \text{ gelöst} + KOH \text{ gel.} = C_3O_3N_2H_5K \text{ gel.} \ldots +5{,}8 \text{ Cal.}$$

Durch direkte Verb. von Glykokoll mit Harnstoff konnten HEINTZ und GRIES Hydantoin nicht erhalten, die Rk. würde in der That stark endothermisch sein. Für die Hydantoinsäure ist die Rk. umgekehrt exothermisch.

Allantoin. Verbrennungswärme bei konst. Volum +414,8 Cal., bei konst. Druck +413,8 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +170,4 Cal. Von der Glyoxylsäure ist die Bildungswärme nicht bekannt, da sie aber ein Dihydroxylderivat der Essigsäure ist, so kann man nach gewissen Regeln für die Bildung der festen Säure ungefähr 201,6 Cal. ableiten. Die Bildung des Allantoins aus Glyoxylsäure u. Harnstoff entwickelt demnach +14,2 Cal. Bei der Lsg. in W. entwickelt das Allantoin ($^1/_{45}$ Mol. = 1 l) —7,5 Cal. Das Allantoin ist eine sehr schwache Base, seine basische Funktion ist geringer als die des Phenols. — *Methylallantoin* (Pyvuril) Verbrennungswärme bei konst. Volum +567,7 Cal., bei konst. Druck +566,9 Cal., Bildungswärme der festen Verb. aus den Elementen +180,6 Cal. Die Differenz zwischen Allantoin u. Methylallantoin 566,9—413,8 = 153,1 ist die charakteristische Differenz für Methylderivate.

4. Harnstoffderivate der Oxalsäure. *Parabansäure* (vergl. **91.** II. 462). *Oxalursäure.* Bezüglich derselben ist ebenfalls auf das eben zitierte Ref. zu verweisen, indes giebt Vf. gegenwärtig etwas andere Werte an. Verbrennungswärme bei konst. Volum +208,8 Cal., bei konst. Druck +207,7 Cal. Weitere Mitteilungen be-

ziehen sich auf die oxalursauren Salze. — *Oxaminsäure.* Verbrennungswärme bei konst. Volum +129,5 Cal., bei konst. Druck +128,8 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +163,3 Cal. — *Dimethylparabansäure,* Verbrennungswärme bei konst. Vol. +539,1 Cal., bei konst. Druck +538,6 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +139,9 Cal. (An. [6.] **28**. 70—125. Januar.) SACHSSE.

G. Mazzara und **A. Leonardi**, *Acetylnitrocarbaxol.* Vff. haben aus dem von MAZZARA beschriebenen Mononitrocarbazol, F. 209—210° (vgl. **91**. I. 451; **91**. II. 61) eine Acetylverb. dargestellt, indem sie überschüssiges Essigsäureanhydrid darauf einwirken liefsen. Das Acetylnitrocarbazol schm. bei 237—238° und verändert sich mit wss. Kali gekocht nicht, regeneriert aber mit alkoh. Kali das Nitrocarbazol. Dasselbe Acetylnitrocarbazol scheint auch zu entstehen, wenn man Acetylcarbazol nitriert. (Gz. **22**. II. 443—44. 7/11. 92. Parma. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

H. Schjerning, *Einige Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magnesiumgruppe.* Wss. Lsgg. von Sulfaten zweiwertiger Metalle geben bei Zusatz von ganz wenig Phenylhydrazin einen reichlichen, flockigen Nd., der sich beim Kochen mit der Mutterlauge teilweise löst u. beim Erkalten wieder krystallinisch ausscheidet. Diesen Verbb. kommt entsprechend den Anilindoppelverbb. von $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $HgCl_2$ (SCHIFF), ferner den Anilin-, p-Toluidin- und Xylidinverbb. von Nickel- u. Kobaltsalzen (LIPPMANN u. VORTMANN), ferner den Platopyridinchloriden (S. M. JÖRGENSEN) etc. die Formel $M^{II}(R^{II})_2A^{I}_2$ zu, worin M ein zweiwertiges Metall, R ein zweiwertiges Ammoniakderivat (oder Ammoniak selbst) u. A. einen monovalenten Säurerest bezeichnet. — Es werden folgende Verbb. beschrieben: 1. *Zinkphenylhydrazinsulfat,* $Zn(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$ (Z. 170° unter Abspaltung von Phenylhydrazin; über 170° kleine Detonation unter teilweiser Verkohlung; zu Tafeln vereinigte farblose Nadeln, wird an der Luft leicht rötlich, l. in h. W.; sll. in verd. Säuren, unl. in A., Ä.; bei 105° Abspaltung von Krystallw.), erhalten durch Zusatz von Phenylhydrazin (5 g; unter Umrühren, allmählich) zu in sd. W. (600 ccm) gelöstem, krystallisiertem Zinksulfat (5 g). Das Salz zeigt die Eigenschaften der Komponenten, z. B. giebt mit H_2S Fällung von ZnS, reduziert FEHLING'sche Lsg. u. läfst beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis zur SO_2-Entw. eine violette Fl. entstehen, welche sich bei Zusatz von W. u. einem Tropfen Fe_2Cl_6-Lsg. rot färbt. Die wss. Lsg. des Salzes fällt bei gewöhnlicher Temperatur in der Bierwürze einige Proteïnstoffe, welche von Zinksulfatlsg. bei Zimmertemperatur nicht gefällt werden. — 2. *Kadmiumphenylhydrazinsulfat,* $5Cd(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$ (Zers. ca. 150°; bei 105° Abgabe von Krystallwasser, farbl. Würfeln sich nähernde Rhomboeder, wird an der Luft gelblich, l. in sd. W., unl. in A., Ä.), erhalten aus krystallisierter Kadmiumsulfatlsg. (8 g in 900 ccm sd. W.) und Phenylhydrazin (6 g), verhält sich gegen H_2S, FEHLING'sche Lsg. etc. wie vor. Verb. — 3. *Nickelphenylhydrazinsulfat,* $Ni^{II}(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$ (Zers. ca. 180°, hellgrün, wahrscheinlich monoklin; wasserfrei gelblich; l. in sd. W.), erhalten aus $NiSO_4$-Lsg. (10 g in 500 ccm sd. W.) und Phenylhydrazin (8 g), verhält sich entsprechend dem Zn-Salz. — 4. *Kobaltphenylhydrazinsulfat,* $Co^{II}(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$ (Zers. ca. 160°, hellrot, krystallinisch; l. in sd. W.), erhalten aus 10 g Kobaltcarbonat durch Lösen in eben genügender Menge verd. Schwefelsäure (Kochen, Filtrieren), Zusatz von Na_2CO_3, so lange die Lsg. noch klar bleibt, dann Auffüllen mit W. auf 500 ccm und Zusatz von Phenylhydrazin (18 g) zur sd. Lsg. — Eigenschaften und Reaktionen wie beim Zn-Salz. — 2. *Manganophenylhydrazinsulfat,* $Mn^{II}(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$ (Z. 150°, resp. 110° bei längerem Erhitzen; farblos oder schwach gelblich, krystallinisch; l. in 55 Tln. W. bei 16°), erhalten aus 10 g kryst. Manganosulfat (in 500 ccm sd. W.) und 9 g Phenylhydrazin (Einengen auf 150 ccm), Eigenschaften und Rkk. wie beim Zn-Salz, weniger beständig als die vorigen Verbb. — 6. *Ferrophenylhydrazinsulfat,* $Fe^{II}(C_6H_5N_2H_3)_2SO_4 + H_2O$ (Z. 70°, farblose, grau

und schwarz werdende, anscheinend monoklinische Tafeln; l. in 240 Tln. W. bei 18°; ll. in verd. Säuren), erhalten aus 10 g krystall. Ferrosulfat (in 500 ccm sd. W.) und 8 g Phenylhydrazin (Einengen auf ca. 150 ccm), verhält sich entsprechend dem Zinksalz, giebt mit konz. H_2SO_4 beim Erwärmen eine grau- oder grünschwarze Fl., welche mit W. und Fe_2Cl_6 schwach rot wird. — Beim langen Aufbewahren sind die erwähnten Salze auch bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig. — Von anderen Metallen wird es voraussichtlich ähnliche Phenylhydrazinsalze geben, jedoch nicht von leicht reduzierbaren Oxyden, wie HgO, PtO_2 etc. (Jpr. [2.] **47**. 80—88. 2/1. [Okt. 92.] Kopenhagen. Chem. Lab. Neu-Carlsberg.) WACHTER.

E. Merck, *Über Champacol.* (Ein neuer Campher aus Champacaholz). Das Champacaholz enthält eine wohlriechende Substanz, die sich daraus durch Dest. mit Wasserdämpfen gewinnen läfst und nach längerem Stehen zu krystallisieren beginnt. Nochmals mit Wasserdampf destilliert, erstarrt das Öl zu Krystallen, die in eine schmierige M. eingebettet sind, von welcher die Krystalle durch Abpressen auf Thon befreit wird. Durch Lösen der kryst. M. in viel A. und Fällen mit viel W. erhält man ein bald erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren auf gleiche Weise zeigen die Krystalle lange, weifse, verfilzte, geruchlose Nadeln, den F. 86—88°. Zus. $C_{17}H_{30}O$. Vf. nennt diese neue Campherart *Champacol.* Der Campher hält sich nur im reinen Zustande unverändert, anderenfalls tritt Verflüssigung ein, und der angenehme Geruch des Champacaholzes erscheint wieder. [Der Balsam des Champacaholzes (Stammpflanze unbekannt) wird im Handel *Palobalsam* genannt. D. Ref.] (Sep. v. Vf. Darmstadt.) HEFELMANN.

R. Otto, A. Rössing u. J. Tröger, *Zur Kenntnis einiger der Reihe der Sulfonverbindungen angehörenden Abkömmlinge des Naphtalins.* 1. Bei Anwendung der Methode von B. MAIKOPAR zur Darst. der Chloranhydride der α- und β-Naphtalinsulfosäure erhält man neben Naphtalinsulfonchlorid einen in Bzl. unl. Körper, der mit weiterem PCl_5 in Sulfosäurechlorid verwandelt wird. Vff. empfehlen deshalb, statt der äquivalenten Mengen auf jedes Mol. sulfosauren Salzes $1^1/_2$ Mol. PCl_5 zu verwenden, gelinde zu erwärmen, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in W. einzutragen u. das darin Unlösliche aus Bzl. umzukrystallisieren. Gefunden: Chlorid der α-Naphtalinsulfosäure, F. 66°, Chlorid der β-Säure, F. 76° (übereinstimmend mit B. MAIKOPAR).

2. Darstellung der *α- und β-Naphtalinsulfinsäure.* Dieselbe geschieht viel expeditiver (fast quantitativ) als nach der E. GESSNER'schen Methode, indem man nach der Methode von R. OTTO und R. SCHILLER das Chloranhydrid der betr. Sulfosäure langsam in einen anfangs gelinde erwärmten dünnen Brei von A. u. Zinkstaub (dreifache Menge) einträgt. Nach dem Behandeln des Reaktionsproduktes mit überschüssiger wss. Sodalsg. wird die Lsg. von dem Ungelösten getrennt, abgedunstet u. aus dem Verdunstungsrückstand das sulfinsaure Salz mittels sd. Weingeist ausgezogen. Mit HCl aus den nicht zu verd. Lösungen der Natriumsalze gefällt, resultierten: a. *α-Naphtalinsulfinsäure,* $C_{10}H_7SO_2H$ (F. 84—85°, Nadeln, färbt konz. H_2SO_4 zunächst schön blau, dann schmutzig olivengrün); b. *β-Naphtalinsulfinsäure* (F. 105°, Nadeln, färbt konz. H_2SO_4 schön grün). Nascenter Wasserstoff (Zn + HCl) reduziert die Sulfinsäuren zu Merkaptanen und etwas Disulfid (aus Merkaptan u. Sulfinsäure). — Die Sulfide geben mit Zinkstaub Zinkmerkaptide, $(C_{10}H_7)_2S_2Zn$, aus welchen durch Mineralsäuren die Merkaptane abgespalten werden. (Analoge Verhältnisse bei den betr. Benzolverbb.)

3. Verhalten der Sulfinsäuren in siedendem Wasser. Mit W. gekocht, zerlegen sich die Sulfinsäuren in Sulfosäuren und Disulfoxyde (Ester der Thiosulfosäuren) nach der Gleichung:

$$3C_{10}H_8SO_2 = C_{10}H_8SO_3 + C_{10}H_7SO_2.S.C_{10}H_7.$$

Erhalten aus α-Naphtylsulfinsäure: a. *α-Naphtyldisulfoxyd* (α-Thionaphtylsulfosäurenaphtylester), $C_{20}H_{14}S_2O_2$ (F. 104—106°, weifse Blättchen aus A., am Licht schwefelgelb werdend, unl. in W., mit konz. H_2SO_4 erwärmt, schmutzig grün, das Ungelöste, schmutzig braun); wird beim Kochen mit konz. Kalilauge in α-Naphtyldisulfid (F. 85°, A. SCHERTEL) und α-naphtylsulfinsaures Kalium gespalten; b. α-Naphtylsulfosäure (strahlig, krystallin.). — Erhalten aus β-Naphtylsulfinsäure: *β-Naphtyldisulfoxyd*, $C_{20}H_{14}S_2O_2$ (F. 106—108°, weifse Nadeln oder Blättchen aus A., am Lichte gelb, unl. in W.), Verhalten gegen konz. H_2SO_4 etc. wie das der α-Verb.

Wss. Salzsäure wandelt die Sulfinsäuren bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls in Disulfoxyde und Sulfosäuren um; beim Kochen resultieren hierbei neben Sulfosäuren in A. unl. harzige Produkte, wahrscheinlich Kondensationsprodukte der Disulfoxyde.

4. Verhalten der Sulfinsäuren gegen Halogene. Brom u. Jod verwandeln beide Naphtalinsulfinsäuren in die Bromide, resp. Jodide der α-, resp. β-Naphtalinsulfosäure, z. B. nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7SO_2H + Br_2 = HBr + C_{10}H_7SO_2Br.$$

Erhaltene Verbb.: a. Bromid der β-Naphtylsulfosäure (F. 96—97°, weifse Prismen aus PAe.-Bzl., unl. in Sodalsg.); b. α-Naphtylsulfonbromid (F. 88—89°, blätterige Gebilde aus Bzl.-PAe., unl. in Sodalsg.); c. β-Jodid (F. 93—94°, gelber Nd., zersetzt sich nach Wochen an der Luft); d. α-Jodid (Z. etwas oberhalb 50° unter Jodabspaltung, gelber Nd., wird schon nach wenigen Tagen an der Luft dunkler). — Die Jodide zeigen im chemischen Verhalten völlige Analogie mit den entsprechenden Verbb. der Benzolreihe. Sie zeigen die Erscheinung der Tautomerie (Desmotropie). Gegen Ammoniaklsg. verhalten sie sich wie die anderen Halogenanhydride von Sulfosäuren (mit hexavalentem Schwefel), $R^I.S^{VI}O_2.J$, gegen Kalilauge wie Verbb. der Formel $R^I.S^{IV}O.OJ$ (mit quadrivalentem S). Auch das Verhalten gegen molekulares Silber war ein den entsprechenden Verbb. der Benzolreihe analoges.

5. Es werden weiter beschrieben: a. *α-Naphtylmethylsulfon*, $C_{10}H_7.SO_2.CH_3$ (F. 102—103°, farblose, stark demantglänzende, rhombische Tafeln u. Prismen, l. in Bzl., A., unl. in W.), aus α-naphtylsulfinsaurem Natrium und Jodmethyl; b. *β-Naphtylmethylsulfon*, $C_{10}H_7.SO_2.CH_3$ (F. 142—143°, farblose, glasglänzende, monosymmetrische Blättchen, resp. Nadeln aus Weingeist, unl. in W.); c. *α-Naphtyläthylsulfon*, $C_{10}H_7SO_2.C_2H_5$ (F. 88—89°, am Licht sich gelbl. färbende Nadeln aus A., unl. in W,), mittels Jodäthyl; d. *β-Naphtyläthylsulfon*, $C_{10}H_7SO_2.C_2H_5$ (F. 43—45°, kleine Krystalle aus PAe., unl. in W., sll. in Ä., A., Bzl., wl. in PAe.). (Jpr. [2.] **47**. 94—104. 2/1. Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

C. R. Linebarger, *Über die Darstellung und Konstitution von Paraanthracen.* Führt man das Anthracen durch Belichtung seiner Lsg. in Bzl. in Paraanthracen über, so setzt sich letzteres schnell sehr fest an die Gefäfswandungen und verhindert den Zutritt der Sonnenstrahlen und damit die Überführung des Anthracens in das Polymere. In trocknem Chlf. erfolgt die Umwandlung in Paraanthracen sehr leicht, ohne dafs diese Störung eintritt. In CS_2-Lösung erfolgt die Umlagerung nicht und ebensowenig in einer Lsg. in *Äthylenbromid*. Dagegen erfolgt die Umwandlung bei Anwendung von Bzl., Toluol, Xylol, Äthylbenzol, 90%igem A., Eg., Benzoësäureäthyläther, Brombenzol und Chlf. als Lösungsmittel. Dabei bleiben die aromatischen KW-stoffe unverändert, alle Lösungsmittel aber, welche Sauerstoff enthalten, nehmen eine hellgelbe Farbe an, und die Tiefe dieser Farbe steigt bei der Belichtung nur so lange, als noch unverändertes Anthracen zugegen ist. Die Lsg. in Brombenzol wird gelb, die in Chlf. u. CS_2 schwarz, in Äthylenbromid fast schwarz. Der Vf. glaubt, dafs die Umwandlung, welche CS_2 und Äthylenbromid für sich im Sonnenlichte erfahren, das Hindernis der Umwandlung des Anthracens in Paraanthracen sei. Die beiden

in p-Stellung befindlichen C-Atome, welche im Molekül des Anthracens die beiden Benzolringe verketten, sind mit einander lose gebunden und bei der Umwandlung von Anthracen in Paraanthracen bilden die CH-Atome von zwei Molekülen Anthracen wahrscheinlich einen Ring von 4 C-Atomen. (Vgl. ELBS **92**. I. 204.) (AmCh. **14**. 597—602. Dez. 1892. Chicago.) BODLÄNDER.

C. E. Linebarger, *Über die Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Synthesen in der Anthracenreihe.* Es gelang nicht, durch Erhitzung einer Lsg. von Mono- oder Dibromanthracen in Bzl. mit Aluminiumchlorid an Stelle des Broms Phenyl in das Anthracen einzuführen. Es entwickelte sich allerdings HBr, aber es entstand in beiden Fällen nur Anthracen. Einleiten von Phosgengas in eine mit Aluminiumchlorid versetzte Lsg. von Anthracen in CO_2 führte nicht zur Entstehung des von GRÄBE durch Erhitzen von Anthracen mit Phosgen dargestellten Körpers, $C_{14}H_9.COCl$. (AmCh. **14**. 602—4. Dez. 1892. Chicago.) BODLÄNDER.

Albert B. Presscott, *Die Jodquecksilbersalze organischer Basen.* Der Vf. hält die Jodquecksilberverbb. der Salze organischer Basen nicht für einfache Doppelsalze, sondern für Salze einer komplexen Säure, in der Jod mehrwertig ist. Die durch Kaliumquecksilberjodidlsg. in *Chininsulfatlösungen* verschiedener Konzentration (1—4% Chinin) hervorgerufenen Ndd. wurden von KEBLER auf Veranlassung des Vfs. analysiert. Die vier Ndd. hatten übereinstimmend eine der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2(HJ)_2(HgJ_2)_3.H_2O$ entsprechende Zus. Die Jodquecksilberverb. des *Pyridins* hat die Zus. $C_5H_5N(HgJ_2)_2$, schm. bei 102—103° und ist l. in verd. und absolutem A., sowie in h. 40%iger Essigsäure. Ebenso wie diese Verb. entstand auf Zusatz von $^1/_{10}$ normaler Jodkaliumquecksilberjodidlsg. zu einer Lsg. von Chinolinchlorhydrat ein Nd. der *Jodquecksilberchinolinverbindung* von der Zus. $C_9H_7NHgJ_2$. (AmCh. **14**. 606—11. Dez. 1892. Univ. of Michigan.) BODLÄNDER.

F. Röhmann, *Die Verzuckerung von Stärke durch Blutserum.* Durch die Verss. von BIAL (**92**. II. 82. 1021) ist gezeigt worden, dafs das Serum des Blutes und der Lymphe ein Enzym enthält, das unter Ausschluſs jeder Bakterienwirkung Stärke in einen reduzierenden Zucker umwandeln kann. BIAL hält diesen Zucker für Dextrose u. auch Vf. bestätigt dieses Ergebnis durch seine eignen Verss. Maltose konnte nicht nachgewiesen werden, wenngleich manches darauf hindeutet, dafs im Beginne der Fermentation neben dem Phenylglykosazon noch N-ärmere Osazone (Maltosazon?) vorhanden waren. Je nachdem man die Saccharifikation früher oder später nach dem Zusatz des Serums zum Stärkekleister unterbricht, erhält man durch Methylalkohol einen Nd., der neben l. Stärke ein Dextringemisch enthält, das sich mit Jod braun färbt und deshalb *Porphyrodextrin* genannt wird, und Dextrine, die sich mit Jod nicht färben. Das sog. Erythrodextrin ist nicht ein Gemenge von l. Stärke und Achroodextrin (solche Gemenge färben sich in jedem Verhältnis nur blau), sondern ein Gemenge von l. Stärke und Porphyrodextrin. Die erhaltenen Dextringemische drehen die Ebene des polarisierten Lichtes mehr oder weniger stark rechts, und zeigen ein gröſseres oder geringeres Reduktions- und Gärungsvermögen. Das Porphyrodextrin gärte mit Hefe nur wenig, das andere Dextrin stark. (B. **25**. 3654—57. 9/1.) SACHSSE.

E. Merck, *Über die Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin und Belladonnin.* Im vorigen Jahre (**92**. I. 390) hatte Vf. nachzuweisen versucht, dafs das von HESSE (**92**. I. 819; II. 527) aus der Belladonnawurzel isolierte Atropamin mit dem Apoatropin völlig identisch sei, da die Eigenschaften beider Basen im Groſsen u. Ganzen mit einander übereinstimmen; nur die FF. der Pt-Salze zeigten eine Differenz von 9—10°. Bei der Spaltung des Atropamins wollte HESSE Pseudotropin erhalten haben, während Vf. nur Tropin nachweisen konnte. Später erklärte HESSE, das vermeintliche Pseudotropin sei verschieden von allen bisher aus den Solanumalkaloiden erhaltenen Spal-

tungsbasen, und nannte es β-Tropin. Hesse führte sodann als weiteren Unterschied des Atropamins und Apoatropins an, daſs letzteres beim Sieden mit $Ba(OH)_2$-Lsg. nach Pesci rasch in Atropasäure und Tropin gespaltet wurde, während Atropamin und Belladonnin unverändert bleiben. Vf. hat (loc. cit.) gezeigt, daſs Apoatropin von konz. NaOH-Lsg. bei Wasserbadtemperatur so gut wie gar nicht angegriffen wird, so daſs auch dieser Unterschied fortfällt. Endlich wies Hesse noch darauf hin, daſs Apoatropin unter Einw. von verd. HCl entstehe, während Atropamin unter gleichen Umständen in Belladonnin verwandelt werde. Apoatropin hat Vf. jedoch nicht durch Einw. von HCl auf Atropin erhalten, wie Hesse annimmt. *Apoatropin* verhält sich vielmehr gegen HCl bei Wasserbadwärme genau so wie Atropamin, wird also in Belladonnin übergeführt. Die Analysen des Pt-Salzes des Umwandlungsproduktes stimmten genügend auf die von Hesse für das Belladonnin angenommene Formel: $C_{17}H_{21}NO_3$. Dasselbe Pt-Salz hat Vf. 1884 schon nach Entfernung des Atropins, bezw. Hyoscyamins aus den Mutterlaugen der Atropindarst. erhalten. — Ebensowenig wie Hesse hat Vf. bei der Analyse des Au-Salzes des Belladonnins aus Apoatropin oder aus den Atropinmutterlaugen scharfe Resultate erhalten. — Das freie *Belladonnin* aus den Atropinmutterlaugen bildet gereinigt eine nicht kryst., firnisartige M., die beim Sieden mit wss.-alkoh. $Ba(OH)_2$ in Tropin und Atropasäure, bezw. in eine kryst. Säure: $C_9H_{10}O_2$, F. 206°, zerfällt. Auch Berling erhielt als basisches Zersetzungsprodukt des Belladonnins 1884 nur Tropin. — Aus seinen Verss. zieht Vf. den Schluſs, das erstens Apoatropin völlig identisch ist mit Hesse's Atropamin, und daſs zweitens folgende Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin und Belladonnin herrschen: Atropin geht durch Wasserabspaltung in Apoatropin über, das sich seinerseits unter Einw. von Säuren (z. B. verd. HCl) in Belladonnin verwandelt. (Sep. v. Vf. Darmstadt.) Hefelmann.

E. Merck, *Beiträge zur Kenntnis des Hyoscyamins.* Ladenburg und Hundt (**90**. I. 1055) haben die Tropasäure mittels des Chininsalzes in ihre beiden optisch aktiven Modifikationen Rechts- und Linkstropasäure verwandelt und durch wiederholtes Eindampfen von Tropin und Rechts-, bezw. Linkstropasäure mit HCl zwei optisch aktive Atropine dargestellt, von denen das linksdrehende mit dem Hyoscyamin nicht identisch ist. Vf. hat versucht, Hyoscyamin von $[\alpha]_D = -20{,}25°$ in seine optisch aktiven Komponenten zu zerlegen. — Beim längeren Erhitzen von Hyoscyamin mit W. auf 100° im offenen Gefäſs geht das Alkaloid nach und nach in Lsg. Nach Entfernung des unveränderten Hyoscyamins, bezw. Atropins, wurde Tropin nach Zusatz von NaOH isoliert und als optisch inaktiv befunden. Aus der alkal. Lsg. wurde nach Übersättigen mit HCl durch Ä. eine *Linkstropasäure* von $[\alpha]_D = -7{,}5°$ erhalten; bei einem zweiten Vers. eine Linkstropasäure von $[\alpha]_D = -15°$. Diese Säure besitzt ein weit geringeres Drehungsvermögen als die Linkstropasäure von Ladenburg und Hundt ($[\alpha]_D = -65{,}15°$), — *Löslichkeit der Bromhydrate des Hyoscyamins und Hyoscins:* 1 Tl. Hyoscyaminbromhydrat, F. 149—150°, ist l. in 0,34 Teilen W. von 15° und in 2,2 Tln. A. (D. 0,820). — 1 Tl. Hyoscinbromhydrat ist l. in 4 Tln. W. von 15° und in 21,5 Tln. A. (D. 0,820). (Sep. v. Vf. Darmstadt.) Hefelmann.

E. Merck, *Über Pseudohyoscyamin*, ein neues Alkaloid aus Duboisia myoporoïdes. In der Duboisia myoporoïdes waren bisher nur 2 Alkaloide, Hyoscyamin und Hyoscin, nachgewiesen worden; Vf. entdeckte darin ein drittes, neues Alkaloid, das er *Pseudohyoscyamin* nennt. Es scheidet sich aus Chlf. auf Zusatz von viel Ä. in kleinen, etwas gelb gefärbten Nadeln ab, F. 133—134°, ll. in A. u. Chlf., linksdrehend. Formel: $C_{17}H_{23}NO_3$ nach Analysen der Base und des Au-Salzes. Einfache Salze des Alkaloids wurden nicht erhalten. — *Au-Salz*, $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$, gelbe, glänzende, dünne Blättchen, ll. in h. W., F. 176°. Der Au-Gehalt wurde zu hoch befunden,

vermutlich infolge der Beimengung einer Base von niedrigerem Molekulargewicht. — *Pt-Salz*, $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, federartige Nadeln, mäfsig l. in h. W., swl. in k. W., sintern bei 116° und zers. sich bei 150°. — *Pikrat*, lange, gelbe Nadeln, swl. in W., F. 220°. Das Atropinpikrat schm. bei 175—176°, das Hyoscyaminpikrat bei 161—163°, das Apoatropinpikrat bei 166—168° u. das Hyoscinpikrat bei 160—162°.

Spaltung des Pseudohyoscyamins. Mit alkoh. NaOH wiederholt eingedampft, liefert das Alkaloid neben Tropasäure, F. 114—115°, eine dem Tropin isomere Base, die mit Pseudotropin nicht identisch ist, sowie ein Alkaloid, das dem Pseudohyoscyamin beigemengt ist. Das *Pt-Salz* des letzteren bildet gelbe, mkr. feine Nädelchen, swl. in h. W., F. (unter Zers.) 236°. — Das *Pt-Salz der dem Tropin isomeren Base*, rotgelbe, wulstartige Krystallmassen, die sich bei 210° färben, ohne einen scharfen F. zu liefern. Zus. $(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. (Sep. v. Vf. Darmstadt.) HEFELM.

E. Merck, *Berberinum carbonicum cryst.* E. SCHMIDT und seine Schüler hatten gezeigt, dafs das freie Berberin begierig CO_2 anzieht, und dafs die Handelspräparate CO_2-haltig sind; dieselben beschrieben 2 Modifikationen von Berberin: 1. Berberin aus Acetonberberin und 2. Berberin aus Berberinsulfat, von denen das erstere aus der Luft keine CO_2 anzieht, in anderen Stücken dagegen die Eigenschaften der zweiten Modifikation teilt. — *Versuche zur Darstellung reinen Berberins* im gröfseren Mafsstabe aus Berberinsulfat ergaben, dafs alkoh. Berberinsulfatlsgg. unter Einw. von $Ba(OH)_2$ viel Harz abscheiden. Aus wss. Berberinsulfatlsgg. entzieht $BaCO_3$ nur in der Wärme alle H_2SO_4, in der Kälte ist allein $Ba(OH)_2$ anwendbar. Fällt man das überschüssige Ba durch CO_2, so tritt merkwürdigerweise wieder eine partielle Rückverwandlung des $BaSO_4$ in $BaCO_3$ unter Bildung von Berberinsulfat ein. — Fällt man Berberinsulfatlsg. mit der berechneten Menge $Ba(OH_2)$-Lsg., so erhält man eine in der Kälte und bei grofser Verdünnung ziemlich beständige Berberinlsg., die sich indes beim Konzentrieren und Eintrocknen zersetzt. Auf Glasplatten eingetrocknet, bildet das erhaltene Berberin eine amorphe, CO_2-haltige M., deren alkoh. Lsg. in der Wärme sofort, in der Kälte langsamer, aber schliefslich vollständig zers. wird. Vf. hat daher auf die Darst. von reinem Berberin verzichtet und das kryst. Berberincarbonat in den Handel gebracht, aus dem nach STUBBE durch Erhitzen im H-Strome bei 110° das Berberin gewonnen werden kann. (Sep. v. Vf. Darmstadt.) HEFELM.

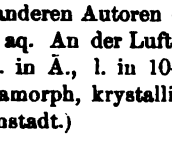
E. Merck, *Alkaloide aus Corydalis cava.* Vf. hat die Alkaloide von Corydalis cava im Frühjahr 1892 untersucht. Inzwischen haben DOBBIE und LAUDER (**92**. II. 220. 481) besonders das Corydalin, F. 135°, und FREUND und JOSEPHY (**92**. II. 418) ein kryst. Basengemisch aus der Droge, von TROMMSDORFF dargestellt, studiert. — Die zerkleinerten Wurzelknollen wurden mit mäfsig konz. A. ausgezogen und der A. abdestilliert. Der Rückstand liefs sich fast quantitativ in zwei Gruppen, schwächere und stärkere Basen, zerlegen. — a. *Schwächere Basen.* 1. *Corydalin cryst.* (F. 135°). Bildet den Hauptteil der Basen. Stimmt mit dem Corydalin von DOBBIE u. LAUDER überein. — 2. *Base vom F. 218° (Corycavin?).* Swl. in fast allen Mitteln; weifse, verfilzte Nädelchen, F. 218° (unter Zers.). Die prachtvollen, rhombischen Tafeln des Corycavins von FREUND und JOSEPHY erhielt Vf. nicht. Im nächsten Frühjahr soll die Unters. dieser Base ergänzt werden. — b. *Starke Basen.* 3. *Bulbocapnin. cryst.* (F. 199°), entspricht genau dem Bulbocapnin von FREUND und JOSEPHY. Bildet den Hauptbestandteil der Corydalisalkaloide. In der Droge verhält sich Corydalin: Bulbocapnin wie 1 : 2,5. — 4. *Corydin* (amorphes Alkaloid). Aus der ersten Mutterlauge des Bulbocapnins erhalten; unl. in W., ll. in A. und Ä. Das salzsaure Salz ist ll. in W. Nach R. KOBERT erzeugt das *Corydinhydrochlorat* bei Katzen, in Dosen von 35—37 mg pro Kilogramm Tier intravenös eingespritzt, fast augenblicklich die furchtbarste Epilepsie, die nach $^5/_4$ Stunden zum Tode führt. — In der Droge ist Corydin in kleineren Mengen als Bulbocapnin, in gröfseren als Corydalin enthalten. (Sep. v. Vf. Darmstadt.) HEFELMANN.

E. Merck, *Hydrastinum bitartaricum crystallisatum.* Als makrokryst. Salze des Hydrastins waren bisher nur das Pikrat und das Sn-Doppelsalz bekannt. Vf. hat das Bitartrat, $C_{21}H_{21}NO_6.C_4H_6O_6 + 4H_2O$, in weifsen Nadeln erhalten, ll. in h. W., swl. in k. W. Es ist das erste, einfache kryst. Salz, das Vf. zur medizinischen Anwendung und zur Reindarstellung des Hydrastins empfiehlt. (Sep. v. Vf. Darmstadt.) HEFELMANN.

E. Merck, *Veratrinum crystallisatum.* Das Veratrin Vfs. ist identisch mit dem von anderen Autoren *Cevadin* genannten Körper. Weifse Krystalle der Zus. $C_{32}H_{49}NO_9 + x$ aq. An der Luft verwittern die Krystalle; wasserfrei, F. (unkorr.) 202°. Veratrin ist ll. in Ä., l. in 10—12 Teilen k. A. und ll. in h. A. Die Salze sind fast sämtlich amorph, krystallisiert nur das Pikrat, das Hg- und Au-Doppelsalz. (Sep. v. Vf. Darmstadt.) HEFELMANN.

Moses Gomberg, *Trimethylxanthin und einige seiner Derivate.* Das *Caffeïn*, Formel I, kann als ein Trimethylxanthin betrachtet werden und müfste beim Ersatz des Wasserstoffs der CH-Gruppe durch Methyl ein Tetramethylxanthin geben. Um dieses zu erhalten, suchte der Vf. zunächst durch Behandlung von Chlor- oder Bromcaffeïn mit Alkalijodid Jodcaffeïn zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Auch bei der Einw. von Jod auf Caffeïn in Chloroformlsg. entstand kein Jodcaffeïn, sondern ein unkrystallisiert schwarzes Additionsprod. $C_8H_{10}N_4O_2.J_6$, welches an sd. CS_2 kein Jod abgiebt, an der Luft auch bei 140—150° nicht zers. wird und bei Behandlung mit W. oder A. sofort in Caffeïn und Jod zerfällt. Das Methylcaffeïn durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Alkylhaloid und Chlor- oder Bromcaffeïn oder von Zinkäthyl auf Halogencaffeïn zu erhalten, gelang gleichfalls nicht. Bei dem Versuche, Chlorcaffeïn durch Behandlung mit Cyankalium in alkoh. Lsg. in Cyancaffeïn überzuführen, entstand nicht dieses, sondern ein krystallinischer Körper der Zus. $C_8H_9(CONH_2)N_4O_2$. Die entsprechende Carbonsäure konnte bei Verseifung mit alkoh. Kalilauge nicht erhalten werden, vielmehr entstehen dabei CO_2 und Caffeïn. (AmCh. **14**. 611—19. Dez. 1892. Univ. of Michigan.) BODL.

I



Thomas B. Osborne, *Proteïnsubstanzen des Leinsamens.* Leinsamen, die vom Fett durch Bzn. befreit sind, geben an W. und an Kochsalzlsg. einen grofsen Teil des Proteïns ab. Der wss. Extrakt koaguliert bei 58—60°, 76—78°, 88° und 100°. Durch Extraktion mit 10% NaCl-Lsg. wird eine Lsg. erhalten, die die nämlichen Koagulationspunkte besitzt. Löst man gefälltes Globulin in 10%iger NaCl-Lsg., so erhält man eine Fl., die erst bei 67° das erste Koagulat giebt, dann bei 80°, 88° und 100°. Mit sehr verd. Essigsäure giebt der wss. Extrakt einen Nd., der in einem gegeringen Säureüberschufs l. ist, während die in den beiden anderen Lsgg. hervorgerufenen Nd. nur in konz. Säure l. sind. Sättigung mit NaCl giebt im wss. Extrakt keinen, in den anderen Fll. einen geringen Nd. Zur Darst. des *Globulins*, wurden die wss. oder NaCl-Extrakte durch Ammoniumsulfat gefällt, die Ndd. in NaCl-Lsg. aufgenommen, filtriert und dialysiert. Dabei schied sich in dem Verhältnisse, wie das Kochsalz durch die Dialyse entfernt wurde, das Globulin *in oktaedrischen Krystallen* aus. Die Zus. des krystallisierten Globulins war dieselbe, sowohl, wenn das Leinsamenmehl nur mit W. oder direkt mit NaCl-Lsg. extrahiert wurde, oder wenn der Rückstand vom wss. Auszug mit Kochsalzlsg. behandelt, oder wenn die Extraktion durch 0,2%ige Kalilsg. vorgenommen wurde. Besondere Versuche mit reinem Globulin ergaben, dafs dasselbe durch verd. Kalilauge nicht verändert wird. Die durchschnittliche Zus. des auf verschiedenen Wegen isolierten krystallisierten Globulins ist auf aschefreie Substanz berechnet:

C	H	N	S	O
51,48	6,94	18,60	0,81	22,17.

Der Aschegehalt betrug 0,2—1,3%.

Wenn der durch Ammoniumsulfat in den wss. oder Kochsalzextrakten des Leinsamens hervorgerufene Nd. mit Kochsalzlsg. aufgenommen wurde, blieb häufig ein unl. Rückstand, der sich wie ein *Albuminat* verhielt, da er sich in verd. Sodalsg. löste und beim Neutralisieren einen Nd. gab. Die Eigenschaften dieses aus dem Globulin hervorgegangenen Körpers variierten bei verschiedenen Präparaten sehr wesentlich. Ein Teil der Präparate hatte die Eigenschaften von Säureglobulin, da sie in W., das eine geringe Menge Salze enthielt, unl. waren, l. dagegen in reinem W., das eine geringe Spur Säure enthielt, und in A. Andere Produkte waren in W. unl., andere endlich waren in der Zus. und den Eigenschaften dem unveränderten Globulin ganz ähnlich, l. sich aber nicht in kalter, sondern nur in warmer Kochsalzlsg. u. schieden sich daraus beim Abkühlen in oktaedrischen Krystallen aus. Der Vf. hält es für möglich, dafs die Globuline Hydrate bilden, die in Kochsalzlsgg. l. sind, und dafs diese Hydrate teilweise unter der Einw. von Reagenzien in W. und unl. Globulin zerfallen. — Nach Entfernung der Globuline aus den Kochsalzlsgg. durch Dialyse und Filtration blieben in den Lsgg. Proteïnsubstanzen zurück, die erst nach dem Eindampfen der Lsg. durch Kochen ausgeschieden oder durch Kochsalz und HCl ausgefällt wurden. Die von den Globulinen und koagulierbaren Körper befreiten Fll. enthielten immer eine geringe Menge Proteïnsubstanz, die durch A. gefällt wurde und sich wie ein Gemisch von *Proteosen* und *Peptonen* verhielt, da ihre wss. Lsg. mit Ammonsulfat gesättigt und filtriert die rote Biuretrk. aufwies und mit Kupfersulfat keinen Nd. gab, während die nicht mit Ammonsulfat behandelte Fl. durch Kupfersulfat gefällt wurde und mit HNO_3 einen in der Hitze l. Nd. gab. — Das mit W. und Kochsalzlsg. erschöpfte Leinsamenmehl gab an 0,2%ige Kalilauge Eiweifskörper ab, die mit Gummi verunreinigt waren und nicht rein hergestellt werden konnten. Nach der Behandlung mit Kalilauge enthielt der Rückstand ziemlich viel Stickstoff, der wahrscheinlich von ungelösten oder unlöslichen Eiweifskörpern herrührte.

Von dem Gesamtstickstoff der Leinsamen wurden 92,79% durch W. und Kochsalzlsg. extrahiert, 94,94% durch Kalilauge. Für 38,59% des Gesamtstickstoffes konnte der Verbleib in den verschiedenen Proteïnsubstanzen nachgewiesen werden; die Hauptmenge derselben bestand aus Globulin. 54,2% des Stickstoffs war in einer nicht fällbaren Form zugegen oder wahrscheinlich im Laufe der Operationen durch Zers. von Proteïnsubstanzen in nicht fällbare Form übergegangen. Obwohl Fäulnis durch reichliche Anwendung von Thymol ausgeschlossen war, zeigte sich doch bei der Dialyse von Leinsamenmehl gegen W., dafs beständig Stickstoffsubstanzen in das Dialysat übergingen, und zwar in das erste Dialysat weniger als in die späteren. Die Substanz, deren Zers. den dialysierbaren Stickstoff lieferte, war das Globulin, wie aus besonderen Verss. hervorging. Für die Berechnung des Proteïngehaltes der Leinsamen aus dem Stickstoff ergiebt sich aus den Analysen der einzelnen Proteïnsubstanzen als wahrscheinlichster Faktor der Wert 5,55, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 18,0%. Gegenüber der Berechnung nach dem üblichen Faktor 6,25 ergiebt sich daraus für den Proteïngehalt der Leinsamen statt 43,75% der Wert 38,85%. (AmCh. **14**. 629—61. Dezbr. 1892. New-Haven. Conn.) BODLÄNDER.

Thomas W. Osborne, *Krystallisierte, vegetabilische Proteïnsubstanzen.* Es wurden die krystallisierten Globuline der Paranufs des Hanfsamens, Ricinussamens, Leinsamens, Hafers und Kürbissamens dargestellt und analysiert. Dieselben bilden teils hexagonale, teils reguläre Formen oder Sphäroide; die Globuline der Paranufs und des Hafers sind verschiedene Substanzen, wie sich aus den Analysen 1 und 2 ergiebt. Deutlicher als durch die geringen Unterschiede im Schwefel- u. Stickstoff-

gehalt tritt die Verschiedenheit beider Stoffe in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel hervor. In reinem W. von 60° ist das Globulin der Paranufs völlig unl., das des Hafers ist l. Sättigt man eine Lsg. der Globuline in 10%ig. Kochsalzlsg. mit Chlornatrium, so fällt nur das Protein des Hafers aus, nicht das der Paranufs. Durch Magnesiumsulfat wird von ersterem Globulin sehr wenig, das Haferglobulin vollständig ausgefällt. Beim Erhitzen der Lsgg. in 10%ig. Salzwasser scheidet sich das Paranufsglobulin gröfstenteils aus, indem bei 70° Trübung beginnt, bei 84° sich Flocken bilden, deren Menge bei Temperaturerhöhung zunimmt. Das Globulin des Hafers wird beim Kochen nicht koaguliert.

Die krystallinischen Globuline des Hanf-, Ricinus-, Kürbis- und Flachssamens haben fast gleiche Zus. (3 bis 6), und auch die Eigenschaften der Stoffe sind sehr ähnlich. Indessen sind Hanf- und Ricinusglobulin einerseits, Kürbis- und Flachsglobulin andererseits sich am meisten ähnlich. Über das Verhalten der Lsgg. beim Erhitzen und über die Löslichkeit der Globuline giebt folgende Tabelle Aufschlufs:

	Hanf	Ricinus	Kürbis	Flachs
Trübung	75°	87°	—	67°
Flocken, filtriert	86	89	—	80
Trübung	88	87	87	90
Flocken, filtriert	95	95	95	96

gekocht . . . . . kein Niederschlag
filtriert u. mit Essigs. versetzt: dicker Niederschlag

Löslichkeit:

	Hanf		Ricinus		Kürbis	Flachs	
	A	B	A	B	A B	A	B
Wasser bei 20°	zl.	unl.	zl.	unl.	unl.	unl.	unl.
Wasser bei 40°	l.	unl.	l.	unl.	unl.	zl.	unl.
Glycerin bei 20°	l.	unl.	l.	unl.	unl.	zl.	unl.
Glycerin bei 50°	l.	unl.	l.	unl.	unl.	zl.	unl.
10%ig. Salzlsg. verd.	Niederschlag		Niederschlag		Niederschlag	Niederschlag	
Gesättigt mit NaCl	schwacher Nd.		schwacher Nd.		kein Nd.	sehr schwacher Niederschlag	
Gesättigt mit $MgSO_4$	vollst. Nd.		vollst. Nd.		vollst. Nd.	vollst. Nd.	

In der Löslichkeitstabelle bezieht sich A auf die durch Abkühlung warmer Lsgg. erhaltenen, B auf die durch Dialyse erhaltenen Produkte. Ob die vier Globuline einander identisch sind, läfst sich mit Sicherheit nicht feststellen, da auch die Globuline derselben Herkunft je nach der Darst. verschiedene Eigenschaften zeigen.

	1. Paranufs	2. Hafer	3. Hanf	4. Ricinus	5. Kürbis	6. Leinsamen
C	52,18	52,18	51,28	51,31	51,66	51,48
H	6,92	7,05	6,84	6,97	6,89	6,94
N	18,30	17,99	18,84	18,75	18,51	18,60
S	1,06	0,53	0,87	0,76	0,88	0,81
O	21,54	22,34	22,17	22,21	22,06	22,17

(AmCh. **14**. 662—89. Dezbr. 1892. New-Haven. Conn.) BODLÄNDER.

O. Osterle, *Studien über die Guttapercha.* Vf. gelangte durch Unters. von Handelsware und von einer nur von Payena Leerii gesammelter Guttapercha zu dem Schlufs, dafs dieselbe aus den wohlcharakterisierten Körpern *Gutta*, *Alban*, *Fluavil*

und dem sehr veränderlichen, in seinen physikalischen Eigenschaften der Gutta ähnlichen *Guttan* besteht. Die Handelsware enthielt aufserdem Gerbstoffe, Salze und zuckerähnliche Substanzen. Extrahiert man die Guttapercha mit siedendem A., so krystallisiert daraus beim Erkalten das Alban aus, die Mutterlauge liefert beim Eindampfen zur Trockne das Fluavil. Wird der Extraktionsrückstand in Chlf. gelöst und die filtrierte Lsg. mit A. versetzt, so erhält man zweierlei Ausscheidungen. Einmal einen fadigen Körper, das Guttan, u. im überstehenden A. eine milchige Trübung, die sich bei längerem Stehen zu Flocken vereinigt, die Gutta. Wird das Guttan derselben Behandlung, Lösen in Chlf. und Fällen mit A., wiederholt unterworfen, so vermindert sich seine Menge, während immer neue Mengen der milchig sich ausscheidenden Gutta gewonnen werden.

Das *Alban* hat die Zus. $C_{40}H_{64}O_2$ und F. 195° (unkorr.). Durch Destillation mit P_2S_5 erhält man ein S-haltiges Öl, mit NO_3H entsteht ein N-haltiger Körper, Brom wirkt unter HBr-Entw. ein. Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagieren nicht damit, es ist nicht acetylierbar. Bei der Destillation mit Zinkstaub bilden sich flüssige KW-stoffe, welche mit rauchender Salpeters. behandelt, nach Blumen, resp. nach Moschus riechende Substanzen geben. Durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 150° verwandelt es sich in einen KW-stoff, das *Alben*. Das *Fluavil* ist gelb, amorph, hat die Zus. $(C_{10}H_{16}O)_n$ und F. 82—85°. Die *Gutta* ist rein weifs, amorph, von der Zus. $(C_{10}H_{16})_n$ und sehr hohem Mol.-Gew., hat F. 53° und reagiert mit Brom unter HBr-Entw. Luft u. Licht ausgesetzt, wird sie gelb, zerreiblich, teilweise l. in A. und Kalilauge und teilweise l. in Bzl. Bei Abschluſs von Luft u. Licht hält sie sich monatelang unverändert. Das *Guttan* ist der Gutta ähnlich, in frisch gefälltem Zustande offenbar sauerstoffhaltig, verändert sich aber schon bald an der Luft und geht, wie oben erwähnt, leicht in Gutta über.

In guter Guttapercha fand sich neben der als Hauptbestandteil anzusehenden Gutta, verhältnismäfsig viel Alban und wenig Fluavil, eine viel Fluavil und wenig Alban enthaltende Probe war dagegen spröde und brüchig. Sämtliche Bestandteile der Guttapercha sind gegen chemische Agenzien sehr widerstandsfähig, leider verändern sich aber die Gutta und das Guttan unter dem Einfluſs von Luft und Licht.

Die das Guttapercha enthaltenden Milchröhren fanden sich in verschiedenen vom Vf. unters. Pflanzen: Palaquium Gutta, Payena Leerii, Palaquium Treubii, in der Rinde und im Mark, während der Holzkörper davon frei ist. Die jetzt gebräuchliche Art der Milchsaftgewinnung, die Bäume erst zu fällen und dann Einschnitte in die Rinde zu machen, ist unpraktisch. Mehr dürfte sich empfehlen, am lebenden Baume V-förmige Rindenschnitte zu machen und vielleicht auch, wie bei Gewinnung des Lärchenterpentins, das Mark anzubohren. (Ar. **230**. 641—70. 2/11. 92. Pharm. Inst. Bern.)

MUHLERT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Effront, *Chemische Bedingungen der Diastasewirkung*. Körper, welche nach dem Vf. die Eigenschaft haben, die Wirkung der Diastase zu begünstigen, sind: Aluminiumsalze, Phosphorsäuresalze, Asparagin und gewisse Albumine. Zum Beweise führt Vf. folgende Zahlen an:

1 ccm Malzlösung gab mit 200 ccm Stärkekleister 8,63 Maltose auf 100 Stärke, dagegen wurde erhalten mit:

0,7	Ammoniumphosphat . .	51,63	0,25	Aluminiumacetat	62,40
0,5	Calciumphosphat	46,12	0,02	Asparagin	37
0,25	Ammoniakalaun	56,30	0,05	Asparagin	61,20
0,25	Kalialaun	54,32			

Es ist merkwürdig, daſs dieselben Substanzen, welche die Entwicklung der organisierten Fermente begünstigen, auch die Wirkung der l. Fermente begünstigen. (Cr. **115**. 1324—26. [26/12.* 92.].) SACHSSE.

H. Hildebrandt, *Hydrolytische Fermente.* Durch frühere Unterss. des Vfs. (**90**. II. 1024. 1026) hatten sich die hydrolytischen Fermente als Fieber erregende Substanzen erwiesen, ihre gleichzeitig höchst toxischen Eigenschaften machten sie indes ungeeignet für etwaige Anwendung am Menschen. Am ehesten konnte das *Chymosin* (Labferment) in Betracht kommen, da seine Toxicität sich als eine relativ niedrige herausgestellt hatte. Vf. wandte am Menschen die Fermentlsg. zunächst subkutan an unter Einhaltung der antiseptischen Kautelen. Die eintretenden Erscheinungen erinnerten an die von BUCHNER beschriebene entzündliche Reizung der fixen Gewebselemente bei subkutaner Einspritzung von Bakterienproteïn. Nach den Unterss. dieses Autors ist aber diese Eigenschaft untrennbar verbunden mit der Leukocytenanlockung durch „Chemotaxis". Es war demnach zu entscheiden, ob auch diese Eigenschaft den hydrolytischen Fermenten zukomme. Die Verss. wurden mit *Chymosin*, *Invertin* und *Emulsin* ausgeführt und ergaben, daſs die hydrolytischen Fermente zu den „chemotaktischen" Substanzen gehören.

Weitere Verss. zeigten, daſs eine Aufnahme des Fermentes vom Rektum aus stattfindet, und daſs Dosen von Chymosin, die bei subkutaner Injektion tödlich waren, per clysma gegeben keine Schädigung der Tiere zur Folge hatten. Jedenfalls war die Resorption vom Rektum aus keine so günstige als vom subkutanen Zellgewebe und somit auch die Toxicität gleicher Gaben eine geringere als dort.

Die früher vom Vf. bei der Fermentintoxikation beobachteten Erscheinungen lieſsen bereits vermuten, daſs die Ausscheidung der Fermente aus dem Organismus eine sehr langsame sei. Zu den weiteren Verss. wurden *Emulsin* und *Myrosin* angewandt, die nicht normal im Organismus vorkommen und sich leicht nachweisen lassen. Um das Emulsin nachzuweisen, benutzte Vf. die von CLAUDE BERNARD gefundene Thatsache, daſs man Blausäurevergiftung hervorbringen kann, wenn man kurz hintereinander Emulsin- und Amygdalinlsg. injiziert. Bei subkutaner Injektion des Fermentes war dieses schon nach 10 Minuten in gröſserer Menge in das Blut getreten, aber drei Stunden nach der subkutanen Injektion war in der Blutprobe kein Ferment mehr nachweisbar. Trotzdem trat selbst 6 Stunden nach der Injektion des Fermentes durch Injektion des Amygdalins noch Blausäurevergiftung ein.

Bei dem weiteren Verfolge dieser Erscheinung wurde gefunden, daſs das Ferment von bestimmten Organen (Leber, Pankreas, Milz etc.) in Beschlag genommen wird, und es schien die Thatsache, daſs nach mehreren Stunden nach der subkutanen Fermentinjektion durch Amygdalininjektion noch Blausäurevergiftung bewirkt wird, dadurch ihre Erklärung zu finden, daſs, wenn auch im Blute kein Ferment mehr nachweisbar ist, doch das in den genannten Organen befindliche Ferment in Wirksamkeit trete. Trotzdem ist dies nicht der Fall, vielmehr kann es sich nur noch um Fermentmengen handeln, die in dem durch die subkutane Injektion geschaffenen Depot und seiner Nachbarschaft sich befinden. Wenn also auch der Organismus durch die lokale Entzündung vor dem Eindringen des Giftes in seine Säfte sich schützt, so ist dies doch kein Vorgang, der zu einer schnelleren Zerstörung des injizierten Fermentes an Ort und Stelle führt.

Das Amygdalin kann offenbar auf das in den Leberzellen fixierte Emulsin nicht wirken, weil es in diese nicht eintreten kann. Es scheint aber, als ob auſser der räumlichen Entfernung des Emulsins und Amygdalins noch andere Einflüsse sich geltend machen, das Zustandekommen der Blausäurereaktion zu verhindern. Es erweisen sich nämlich mit 0,6%igen NaCl-Lsg. hergestellte Extrakte der frischen Leber als wirksam im Sinne einer Verhinderung der Blausäureentwicklung. Sonach scheint

in den Leberzellen ein die Fermentwirkung verhindernder Stoff enthalten zu sein. Besonders beachtenswert erscheint, daſs gerade diejenigen Organe, Leber etc., in welchen das Ferment schlieſslich festgelegt wird, schwereren Veränderungen entgegen gehen. Es gelang indes nicht, zu entscheiden, ob die Festlegung als solche das schädigende Moment ist, oder ob das festgelegte Ferment eine schädliche Einwirkung weiter entfaltet.

Nach einer früheren Mitteilung des Vfs. wirkt der wss. Extrakt von Fructus Syzygii Jambolani hemmend auf saccharifizierende Fermente. Obwohl der Mechanismus der Zuckerbildung in den Geweben noch eine offene Frage ist, so sprechen doch manche Thatsachen dafür, daſs bei der normalen Zuckerbildung in den Geweben fermentative Vorgänge eine Rolle spielen. Zur Unters. dieser Frage benutzte Vf. eine experimentell erzeugte Glykosurie, nämlich die von FILEHNE durch Reizung des N. depressor beim Kaninchen erzeugte Melliturie. Während in den Kontrollen der Zuckergehalt des Harns in der Regel 0,1% überstieg, erreichte er in den Syzygiumproben nur ausnahmsweise die gleiche Höhe, in fast der Hälfte der Verss. war gar kein Zucker nachweisbar. Zweifellos läſst sich durch die Depressorreizung eine Zunahme der Fermentkraft des Blutes nachweisen, doch ist auch verminderte Zuckerbergung in Betracht zu ziehen. Indes scheint Syzygium das Zurückhaltungsvermögen des Organismus für Zucker nicht zu steigern, und dies spricht wieder dafür, daſs der durch Syzygium bewirkten Herabsetzung der Zuckerausscheidung nach Depressorreizung ausschlieſslich eine Verminderung der Zuckerproduktion zu Grunde liegt. Die Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, daſs Syzygium, wo es beim menschlichen Diabetes mellitus sich wirksam erweist, die Saccharifikationsvorgänge in den Geweben hemmt.

Die Verss. am Menschen hatten das Ausbleiben der Fermentwirkung auf den Organismus nach öfterer Applikation per clysma ergeben. Diese Immunität gegen hydrolytische Fermente bedurfte einer eingehenderen Unters. Durch tägliche subkutane Injektion kleinster, an sich unschädlicher Dosen Emulsin und Invertin versuchte Vf., Tiere gegen gröſsere Dosen resistent zu machen. Indes schien eher eine kumulierende Giftwirkung des Fermentes einzutreten. Dagegen lieſs sich bei Injektionen in das Rectum allmählich eine Immunität erreichen, die dann eine allgemeine war und die Tiere auch gegen andere Applikationsformen des Fermentes schützte.

Hieraus entsprang die weitere Frage, ob die Immunität gegen Emulsin darauf beruht, daſs die Zellen des Organismus unempfindlich gegen die Giftwirkung geworden sind, oder darauf, daſs das Emulsin schneller unschädlich gemacht wird. Die Thatsachen sprechen dafür, daſs es sich bei der Emulsinfestigkeit nicht bloſs um eine Immunität der Zellen des Organismus gegen die Giftwirkung handelt, sondern daſs eine Art Gegengift in den Säften des Körpers erzeugt wird. Das Blut von emulsinfesten Tieren hat auch in seinem diastatischen Vermögen eine ganz wesentliche Einbuſse erfahren, und auch von pflanzlicher Diastase wird aus Stärke weniger Zucker erzeugt, wenn man Blut von immunen Tieren zusetzt, als bei Zusatz von Blut normaler Tiere. Die emulsinfesten Tiere sind sogar gegen die Giftwirkung der pflanzlichen Diastase geschützt und sind immun gegen Emulsin. (VAr. **131**. 5—39.)

SACHSSE.

R. Lezé, *Abscheidung der Mikroorganismen durch Zentrifugalkraft.* Vf. zeigt an verschiedenen Beispielen, daſs sich die Organismen in gärenden Fll. durch Zentrifugieren zu Boden setzen, und die Fll. sich klären. Diese Abscheidung der Mikroorganismen kann bei bakteriologischen Unterss. und in der Industrie Verwendung finden. Man wird mit Hilfe der Zentrifugalkraft vielleicht dahin gelangen, verunreinigte Wässer von dem gröſsten Teile ihrer Organismen zu befreien. (Cr. **115**. 1317—18. [26/12.*].)

SACHSSE.

H. Buchner, *Über die bakterientötende Wirkung des Blutserums.* Vf. hat die von EMMERICH, TSUBOI und STEINMETZ (S. 55) mitgeteilten Verss. über die Reaktivierung des gegen Bakterien inaktiv gewordenen Blutserums in der Weise nachgeprüft, daſs er frisches Hundeserum durch $^1/_2$-stünd. Erhitzen auf 55° inaktiv machte, dann mit der vorgeschriebenen Menge Kali versetzte, bei 37° C. eine Stunde stehen lieſs und im laufenden W. dialysierte. Obgleich so behandeltes Serum etwas weniger Bakterien aufkommen lieſs, als inaktives, so muſs dies doch darauf zurückgeführt werden, daſs das Serum durch die obige Behandlung an Ernährungsfähigkeit verloren hat, indem Nahrungsstoffe, nämlich die Extraktivstoffe des Serums, entfernt worden sind. (CBk. **12**. 855—58. München.) PROSKAUER.

Stagnitta Balistreri, *Die Verbreitung der Schwefelwasserstoffbildung unter den Bakterien.* Die Nährmedien, welche man gewöhnlich benutzt, enthalten folgenden Gehalt an Gesamtschwefel: Bouillon 0,0705 g, Peptonbouillon 0,2131 g, Agar 0,3016 g und 10%ige Nährgelatine 0,7051 g im Liter. Den Nachweis des gebildeten H_2S kann man führen entweder dur chdie Eisengelatine von FROMME (**91**. II. 180) oder durch Bleipapier. Letzteres vermag noch eben 0,01 mg H_2S anzugeben. Vf. hat 35 verschiedene Bakterienarten geprüft, u. zwar in einfacher u. Peptonbouillon. Hier seien nur einzelne angeführt: Proteus vulg. gab deutliche H_2S-Rk., Typhus deutlich, Cholera deutlich, Pneumonie FRIEDLÄNDER deutlich, rosa u. weiſse Sarcine schwach. Unter 35 Keimen haben 18 H_2S erzeugt, bei 17 war der Befund negativ. Weiter prüfte Vf. die Extraktivstoffe verschiedener Fleischsorten, sowie Organextrakte als Nährstoffe dem Proteus, der Kaninchenseptikämie, dem Tetragenus u. Wurzelbacillus gegenüber; letztere beiden gehören nicht zu den Sulfidbildnern. Das Resultat war das gleiche wie bei Nährbouillon; auch für Blutserum gilt das nämliche. Wurden Eier als Nährboden benutzt, so ergab der Inhalt derselben eine Vermengung des Eiweiſses und Dotters, bisweilen auch gröbliche Gerinnsel, sobald ein kräftiges Wachstum der eingeimpften Bakterien eingetreten war. Vf. fand, daſs ein durch sein Vermögen H_2S zu bilden ausgezeichneter Keim in einem an lockerem S, wie im Ei, so reichen Nährboden, dieses Vermögen der Gasbildung ganz verlieren kann. Milzbrand, Proteus, Typhus, Kaninchenseptikämie riefen in (bei 56° 4 Tage $^1/_2$ Stunde lang) sterilisiertem Eiweiſs keine H_2S-Produktion hervor. Dagegen kam es auf koaguliertem Eiweiſs wieder zur Bildung von H_2S. Die koagulierten Eiweiſsstoffe, die durch Erhitzen der Bakterien beim Sterilisieren entstehen, scheinen nicht unter H_2S-Bildung zerlegt zu werden.

Auch Pflanzen scheinen Nährstoffe zu enthalten, aus denen Bakterien H_2S entwickeln. Die H_2S-Entw. ist bei den Bakterien nicht an die Abwesenheit von Sauerstoff gebunden, jedoch kann dieselbe, wie die Beobachtungen an Eiern lehrten, von einer Reihe noch nicht erforschter Nebenumstände gehemmt werden. (AH. **16**. 10—34. Messina. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Enrico Ferrati, *Zur Unterscheidung des Typhusbacillus vom Bacterium coli commune.* Hinsichtlich der Beweglichkeit u. des Vorhandenseins von Geiſseln ist zwischen dem Bact. coli comm. und dem Typhusbacillus kein durchgreifender Unterschied vorhanden. Dagegen besitzt das erstere ein bedeutend kräftigeres Wachstum; die Gelatinekulturen haben einen üblen Geruch, was bei den Typhuskulturen nicht der Fall ist. Der Alkaleszenzgrad der Kartoffel kann den Wachstumsunterschied zwischen den beiden Bakterienarten bedeutend vermindern; dagegen werden die Unterscheidungsmerkmale bis zu einem gewissen Grade vervollkommnet durch schwaches Ansäuern der Kartoffeln. Der Typhusbacillus besitzt ein geringeres Gärungsvermögen gegenüber dem Traubenzucker, als das Bact. coli comm.; er ruft keine Gasblasen u. Entfärbung in Lackmus- und Zuckergelatine hervor, wie dieses, und ist auch nicht im stande, Milchzucker in Gärung zu versetzen. Beide Bakterienarten sind nicht unter allen Umständen Säurebildner, sondern ändern ihre Stoffwechselprodukte mit

der Zus. des Nährbodens; so z. B. erzeugen sie in Peptonlsg. unter Zusatz von Asparagin starke Ammoniakreaktion. In Asparagingelatine, welche einen Lackmuszusatz erhalten hatte, konnte beobachtet werden, wie das Bact. coli comm. rascher und kräftiger Alkali bildete, als der Typhusbacillus. (AH. **16**. 1—9. Januar 1893. [10/8. 92.] Göttingen. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Karl Köhler, *Über das Verhalten des Typhusbacillus gegenüber verschiedenen chemischen Agenzien, insbesondere Säuren, Alkalien und Anilinfarbstoffen.* Die Widerstandsfähigkeit der Typhusbacillen gegen Säuren u. Farbstoffen ist eine relativ hohe. Unter den Säuren zeigen sich die Mineralsäuren von bedeutend stärkerer Wirkung als die organischen Säuren. Gegen Alkalien ist diese Widerstandsfähigkeit der Typhusbacillen eine viel geringere; letztere vertragen stärkere Grade der genannten Substanzen bei Oberflächenwachstum als bei Tiefenwachstum. Bei den angewandten Substanzen war der Übergang von einer Indifferenz zu einem die Entwicklung verlangsamenden und weiter zu einem dieselbe nahezu aufhebenden Einfluſs ein plötzlicher.

Im W. finden sich fast stets Bakterienarten vor von gleicher oder gröſserer Widerstandsfähigkeit, als sie die Typhusbacillen besitzen. Es wird daher nicht möglich sein, durch den Zusatz einer Mineral- oder organ. Substanz oder von Farbstoffen zum Nährsubstrat die Typhusbacillen aus Bakteriengemengen rein zu züchten; es läſst sich aber der Einfluſs anderer, namentlich verflüssigender Bacillen ausschalten. (ZH. **13**. 55—80. Rostock.) PROSKAUER.

Stamatios Kartulis, *Untersuchungen über das Verhalten des Tetanusgiftes im Körper.* Das Blut von künstlich tetanisierten Tieren, wie auch dasjenige von an Tetanus erkrankten Menschen enthielt in jedem der untersuchten Fälle das Tetanusgift; dasselbe tritt darin bereits mit den ersten tetanischen Symptomen auf. Das Gift geht nur unter gewissen Bedingungen in den Harn über, d. h. wenn man das Tier mit groſsen Mengen von Tetanuskulturen vergiftet. Im Harn der Tiere, die in einer den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Weise infiziert wurden, war experimentell das Gift nicht nachweisbar. Ebenso lieſs sich im Harn von Menschen, welche an Tetanus erkrankt waren, das Gift nicht auffinden. Der Harn an Tetanus erkrankter oder verstorbener Menschen kann also für die Diagnose und für die Prognose der Erkrankung nicht benutzt werden, da derselbe in den vom Vf. untersuchten Fällen selbst in groſsen Mengen bei Tieren keinen Tetanus erzeugte, wenn er auch von Erkrankungen herrührte, die bakteriologisch als zweifellose Tetanuserkrankungen erwiesen waren. (Diss. Berlin. 16/12. 92. Inst. f. Infektionskr.) PROSKAUER.

Spirig, *Der Desinfektionswert der Sozojodolpräparate nebst Bemerkungen über die Technik der Prüfung der Antiseptika.* Durch Versetzen der den Bakterien sonst zusagenden Nährmedien mit Sozojodolpräparaten (Na-, K-, Zn-, Al_2-, Li-, Hg-Salze und Sozojodolsäure) konnte die entwicklungshemmende Eigenschaft derselben festgestellt werden. Milzbrandsporen werden selbst durch tagelange Berührung mit den gepulverten Sozojodolsalzen nicht abgetötet. Im übrigen besitzen dieselben in Lsg. eine stark desinfizierende Kraft, und selbst Milzbrandsporen gehen damit zu Grunde. Das Sozojodolquecksilber erwies sich stets der Wirkung des Sublimates ebenbürtig. Für chirurgische Fälle sind die in Rede stehenden Verbb. ebenfalls verwendbar. (ZH. **13**. 15—30.) PROSKAUER.

A. Albu und **Th. Weyl**, *Das tuberkulöse Sputum nach andauerndem Kreosotgebrauch enthält lebende Tuberkelbacillen.* Vff. weisen durch Tierverss. nach, daſs das Sputum von Phthisikern, welche groſse Mengen von Kreosot erhalten hatten, noch virulente Tuberkelbacillen enthielt. (ZH. **13**. 38—41. 28/12. [25/10.*] 92. Berlin.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

R. Hornberger, *Der Mineralstoffgehalt der Buchel und deren Becherhülle.* Vf. teilt die Aschenanalysen von Bucheln mit, die auf Buntsandstein, Muschelkalk und Basalt gewachsen waren, und vergleicht die Resultate. Auf die Stückzahl berechnet, zeigt sich, dafs die Buchel vom Muschelkalk und besonders die vom Basalt reicher ausgestattet ist, als die vom Buntsandstein, u. welche bedeutende Mengen wichtiger Nährstoffe in einem reichen Samenjahre vom Baume für die Früchte beschafft werden müssen, so dafs in solchen Samenjahren das Wachstum des Holzes, dessen Gehalt an Mineralstoffen mit dem der Früchte zum Schlusse auch verglichen wird, notwendigerweise beeinträchtigt wird. (Mündener Forstliche Hefte 1892. II. 133; Bied. **21**. 827—32. Dezember 1892.) SACHSSE.

Joseph Böhm, *Kartoffelkrankheit.* Die wahre Nafsfäule ist durch den Verschlufs der Lenticellen bedingt u. somit eine Folge gehemmter Atmung. Die sodann durch Bakterien veranlafste Fäulnis ist eine sekundäre Erscheinung. Bei vollständigem Luftabschlufs erfolgt Buttersäuregärung. Bei der Kartoffelkrankheit im engeren Sinne wird das Gewebe durch Phytophthora infestans getötet. Die weiteren Veränderungen, die das getötete Kartoffelfleisch erleidet, sind durch die Intensität der Infektion, die Gröfse der Kartoffel, durch die Temperatur und Feuchtigkeit der umgebenden Luft bedingt. Unter Bedingungen, welche für die Entwicklung aërober Bakterien günstig sind, verjauchen die Kartoffeln; erfolgt das Absterben jedoch langsam und bei hinreichender Zufuhr von O, so verkorken die Zellwände, die Kartoffel wird trockenfaul. Die Verkorkung erfolgt von aufsen nach innen. Die Infektion der Kartoffeln im Boden erfolgt nie durch die unverletzte Schale, sondern wird durch Insekten und Schnecken vermittelt. In den Mieten werden gesunde Kartoffeln nie von pilzkranken Nachbarn infiziert. Aus einer pilzkranken Kartoffel entwickelt sich entweder gar keine Pflanze oder eine gesunde. Die derzeit unbezweifelte Behauptung, dafs die Phytophthora in den Knollen überwintere und mit diesen auf das Feld gebracht werde, ist entschieden unrichtig. Die Form und Art der Überwinterung des Pilzes ist gänzlich unbekannt. Bei 0° entwickelt sich der Pilz in infizierten Kartoffeln nicht nur nicht weiter, sondern stirbt ab, nur das von demselben bereits durchwucherte Fleisch, das zunächst ganz normal aussieht, verjaucht oder verkorkt. (Sitzungsber. der k. k. zoolog.-botan. Gesellsch. in Wien. **42**. [2/3.*] Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Joseph Böhm, *Die Respiration der Kartoffeln.* Vf. hat früher (**87**. 1474) nachgewiesen, dafs verletzte Kartoffeln intensiver atmen als unverletzte. Aus den damaligen Verss. ergab sich ferner mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs die stärkere Atmung nicht durch Erleichterung des Sauerstoffeintrittes in die Gewebe, sondern durch Wundreiz bedingt ist. Durch weitere Verss. wurde dies nun zweifellos erwiesen. Wird von einer Kartoffel ein Cylinder herausgebohrt und das Bohrloch in geeigneter Weise dauernd mit W. gefüllt erhalten, so atmet dieselbe infolge der verzögerten Korkbildung an der Wundfläche sogar während längerer Zeit intensiver als eine ebenso verletzte, gleichschwere Knolle mit leerem Bohrloche. Kartoffeln, welche während Monaten bei einer Temperatur zwischen 9—10° aufbewahrt wurden, verbrauchten dann bei 22° mindestens doppelt so viel O als gleichartige Knollen, die bei Zimmertemperatur aufbewahrt waren. Werden Kartoffeln während 24 Stunden oder mehrere Tage bei 35—40° erwärmt, so atmen sie dann bei 22° ebenfalls sehr intensiv. Das Gleiche ist der Fall, wenn die Kartoffeln früher während längerer Zeit zu innerer Atmung gezwungen werden. Eben erst geschälte Kartoffeln verfallen im Wasserstoff bei 22° schon nach längstens zwei Tagen der Buttersäuregärung.

Werden frisch angefertigte Kartoffelcylinder von ca. 1 cm Durchmesser bei gewöhnlicher Temperatur unter W. gesenkt, so erhalten sie sich Monate lang frisch u. ergrünen im Lichte. In Luft gebracht, atmen sie, besonders nachdem sie früher geschält wurden, ebenso, resp. noch intensiver, als frisch angefertigte Cylinder u. zeigen, wenn sie wieder unter W. gesenkt werden, keine Spur von pathologischen Erscheinungen. Es begnügen sich somit verletzte Kartoffeln mit der relativ geringen Menge O, die im W. gelöst ist. Über 2 cm dicke oder bereits mit einer derben Korkhaut bekleidete Cylinder verfallen bei gleicher Behandlung der Buttersäuregärung.

In reinem O atmen die Kartoffeln bei 22° während ca. acht Tagen nicht intensiver als in gewöhnlicher Luft, dann aber steigt die Atmungsintensität sehr bedeutend, und die Knollen beginnen allmählich abzusterben. Die Atmungsintensität der Kartoffeln wird ferner sehr gesteigert, wenn dieselben mit Phytophthora infestans infiziert werden. Es werden die Kartoffeln nicht nur durch Verwundung, sondern auch sowohl durch relativ niedere als hohe Temperaturen, durch zeitweise Entziehung des O, sowie durch längeren Aufenthalt in reinem O und durch den Kartoffelpilz in einen fieberartigen Reizzustand versetzt. Die excessive Atmung der Kartoffeln nach geeigneter Vorbehandlung ist unter anderem ein sicherer Beweis dafür, daſs die Lsg. der Stärke nicht durch Diastase, sondern durch den lebenden Zellinhalt bewirkt wird. (Verhdlg. der k. k. zoolog.-botan. Gesellschaft in Wien 1892. [18/3.*] Sep. v. Vf.)

SACHSSE.

C. Eijkman, *Der Eiweiſsbedarf der Tropenbewohner.* Die wohl ziemlich allgemein von den Tropenärzten gemachte Voraussetzung, daſs der Stoffumsatz im Körper des Tropenbewohners herabgesetzt sei, findet in den Verss. keine Stütze, und auch der Beweis für eine Herabsetzung des Lungengaswechsels in den Tropen ist noch nicht geliefert. KOCHS hat die Hypothese aufgestellt, daſs der Körper der Tropenbewohner wasserreicher sein soll, als der des Bewohners kälterer Zonen, wogegen indes Vf. nachgewiesen hat, daſs der Wassergehalt des Blutes in den Tropen nicht vermehrt ist.

Um ein Urteil zu gewinnen über die Gröſse des Eiweiſsumsatzes im Körper der Tropenbewohner, wurde bei einer Anzahl gesunder Versuchspersonen, denen die Wahl ihrer Nahrung ganz frei gelassen war, das 24-stündige Stickstoffquantum im Harne während mehrerer Tage bestimmt. Aus diesen Verss. konnte indes nur der Schluſs gezogen werden, daſs ein abändernder Einfluſs des tropischen Klimas auf die Eiweiſszersetzung im Körper der betreffenden Personen nicht nachgewiesen werden konnte. (VAr. **131**. 147—80.)

SACHSSE.

S. Gabriel, *Die Bedeutung des Asparagins als Nahrungsstoff.* Vor mehreren Jahren hat POLITIS Versuche über die Bedeutung des Asparagins als Nährstoff an Ratten angestellt, nach deren Ausfall dem Asparagin jede irgendwie in Betracht kommende eiweiſssparende Wirkung oder eine wesentliche Bedeutung für die Ernährung abgesprochen wurde. Dieser Schluſs ist nach dem Vf. nicht zutreffend, u. die Verss. von POLITIS sind einesteils überhaupt nicht geeignet, etwas über die Bedeutung des Asparagins als Nährstoff auszusagen, anderenteils sprechen sie auch bei den omnivoren Ratten eher zu Gunsten als zu Ungunsten des Asparagins. Auf Veranlassung von WEISKE hat Vf. in ähnlicher Weise wie POLITIS mit Ratten Verss. angestellt, nach denen er zu dem Ergebnis gelangt ist, daſs das Asparagin auch für die Ernährung der omnivoren Ratte nicht bedeutungslos ist, daſs seine Bedeutung aber erst dann zur Geltung gelangt, wenn es im Futter der Tiere an Eiweiſs fehlt. Diese Thatsache steht im Einklange mit neuerdings von WEISKE gemachten Beobachtungen, die Vf. hier mitteilt. WEISKE fand nämlich, daſs das Asparagin in ähnlicher Weise wie das Eiweiſs im stande ist, der bei reichlicher Fütterung mit Kohlehydraten auftretenden Verdauungsdepression dieser Stoffe entgegen zu wirken. Auch in dem Falle des Vf.

igte es sich, dafs der Kot der N-frei gefütterten Tiere deutliche Stärkereaktion gab, ährend der Kot der Asparagintiere fast oder ganz stärkefrei war. Die Wirkung des sparagins ist deshalb vielleicht nur eine indirekte, indem dieser Stoff die Ausnutzung er Kohlehydrate begünstigt. (ZB. **29**. 114—24. 1/1. Breslau. Tierchem. Inst. der nivers.) SACHSSE.

Karl Voit, *Bemerkung zu der Mitteilung von S. Gabriel* (s. o.). Vf. hält es für ngerechtfertigt, wenn GABRIEL gegen die Verss. von POLITIS den Vorwurf erhebt, e seien einesteils überhaupt nicht geeignet, etwas über die Bedeutung des Asparagins ls Nährstoff auszusagen, andererseits sprächen sie eher zu Gunsten als zu Ungunsten es Asparagins. Die Verss. von POLITIS sind geeignet, das über die Bedeutung des sparagins auszusagen, was derselbe daraus gefolgert hat. GABRIEL hat nichts ge-igt, was den Schlufsfolgerungen von POLITIS widerspricht, und derselbe hätte nach 'fs. Ansicht mit den Ergebnissen der Verss. von POLITIS und MAUTHNER nur zu-ieden sein können, da sie dem besonders von WEISKE verteidigten Satze, dafs das sparagin eine günstige Wirkung auf die Ernährung besitzt, nicht widersprechen, ondern in gewissem Grade zu bestätigen geeignet sind. (ZB. **29**. 125—28. 1/1.) SACHSSE.

Fritz Voit, *Der Stoffwechsel bei Diabetes mellitus*. KARL VOIT hat in seiner hysiologie des allgemeinen Stoffwechsels den Gedanken ausgesprochen, dafs es mög-ch sei, alle quantitativen Änderungen des Stoffwechsels beim Diabetes aus der Nicht-ersetzung und dem Wegfalle des Zuckers abzuleiten. Der gesunde Arbeiter, der ich mit gemischter Nahrung erhält, würde sicherlich, wie der Diabetiker, Eiweifs u. 'ett verlieren, wenn man seiner Kost so viel Kohlehydrat entzöge, als der Diabetiker n Zucker ausscheidet. Der Diabetiker würde dann von einer gemischten Nahrung ehr bedürfen, weil er deren Kohlehydrat nicht verwertet, sowie ein Mensch mit iner Gallenfistel mehr von einer fetthaltigen Nahrung, deren Fett er nicht resorbiert, ötig hat. Es ist daher wichtig, zu prüfen, ob der Diabetiker von einer nur aus iweifs und Fett bestehenden Kost, bei der er keinen oder nur wenig Zucker im Harne ausscheidet, zur Erhaltung seines Körperbestandes nicht mehr Eiweifs braucht, als der Gesunde von ähnlicher Körperbeschaffenheit. War dieser Nachweis zu erbringen, so war auch der Beweis für die Hypothese geliefert, dafs die gesteigerte Eiweifszersetzung beim Diabetes auf dem Ausfall der das Eiweifs vor der Verbrennung schützenden Kohlehydrate beruht. Vf. hat nun diesen Vers. an einem Diabetiker angestellt u. zum Vergleiche damit auch einen gesunden, ebenso schweren Mann benutzt.

Die beiden gleich schweren Männer hatten bei der gleichen kohlehydratfreien Kost dieselbe Eiweifszersetzung. Die Erkrankung des einen an Diabetes bedingte keinen Unterschied. Damit ist wohl bewiesen, dafs der gesteigerte Eiweifsverbrauch eines Diabetikers, welcher gemischte Nahrung mit Kohlehydraten zu sich nimmt, auf der durch die Krankheit erzeugten Unfähigkeit beruht, die Kohlehydrate in dem gleichen Umfange zu verwerten, wie es dem gesunden Menschen möglich ist. Die Kohlehydrate ersparen bei ihrer Verbrennung im Organismus eine gewisse Menge Eiweifs und Fett. Verliert der Körper, wie beim Diabetes, die Fähigkeit, sie im ausgiebigen Mafse zu benutzen, so müssen an ihrer Stelle gröfsere Mengen Eiweifs und Fett zerfallen. Erhält aber der Diabetiker eine Nahrung, welche nur aus Eiweifs und Fett besteht, deren Bestandteil er also wie der Gesunde zu verwerten vermag, so ist unter sonst gleichen Verhältnissen ein Unterschied in der Zersetzungsgröfse des Eiweifses nicht zu erkennen.

Es läfst sich zeigen, dafs auch beim Diabetiker das Kohlehydrat Eiweifs zu ersparen im stande ist. Vf. hat nämlich seinem Diabetiker noch an einem weiteren Versuchstage die gleiche Kost wie vorher, dazu aber noch 164 g Milchzucker

gegeben. Die Fähigkeit, eine gewisse Menge Zucker zu verbrennen, war noch vorhanden, denn bei kohlehydratfreier Nahrung schied der Mann nur sehr wenig Zucker aus, obwohl reichlich Eiweifs zersetzt wurde. Hier trat nun die eiweifssparende Wirkung der Kohlehydrate deutlich zu Tage. Denn während vorher bei der kohlehydratfreien Kost der Diabetiker ebenso wie der Gesunde noch von seinem Körper Eiweifs abgab, wurde durch die Darreichung des Milchzuckers die N-Ausscheidung sofort heruntergedrückt. Bei Zufuhr von 164 g Milchzucker wurden im Harne nur 70 g Zucker ausgeschieden, demnach der gröfste Teil des Zuckers im Körper verbrannt, wodurch die Ersparung von Eiweifs bewirkt wurde.

Aus Lusk's Ausführungen (vgl. **91**. I. 714) ist ersichtlich, dafs auch die gröfsere Fettzersetzung beim Diabetiker ihre Ursache im Ausfalle des Zuckers hat. Der Diabetiker von Pettenkofer und Voit zersetzte nur dann mehr Fett als der Gesunde, wenn er viel Zucker im Harne ausschied, also bei gemischter kohlehydratreicher Nahrung. Beim Hunger bewegte sich die Fettzersetzung nicht in höheren Werten als beim normalen Menschen. Das nämliche mufs danach stattfinden bei einer nur aus Eiweifs und Fett bestehenden Kost, wenn die Zuckerausscheidung eine geringe bleibt. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, dafs auch beim Diabetiker leichteren Grades, der bei einer aus Eiweifs und Fett bestehenden Nahrung keine Spur Zucker verliert, trotzdem die Stoffwechselverhältnisse immer noch ungünstig genug liegen. Denn die Kohlehydrate sind im Körper leichter zersetzlich u. haben ein höheres osmotisches Äquivalent als die Fette, sie besitzen eine gröfsere eiweifssparende Wirkung. Daraus ist wohl verständlich, dafs bei einer Nahrung, in der alle Kohlehydrate durch Fett ersetzt sind, mehr Eiweifs im Körper zum Zerfall kommt, als bei einer gleichwertigen Nahrung, in welcher ein Teil der nötigen N-freien Stoffe als Fett, der andere dagegen als Kohlehydrat gegeben wird.

Demgegenüber würde nun eine geringere O-Aufnahme und eine niedrigere CO_2-Ausfuhr bei der Zuckerruhr, wie sie von Pettenkofer und Voit aus ihren Versuchszahlen anfangs erschlossen wurde, einen eigentümlichen Kontrast bilden. Nach genauer Überlegung der Versuchszahlen von Pettenkofer und Voit hat sich aber herausgestellt, dafs in der That keine Verminderung der O-Einnahme und CO_2-Abgabe besteht (vgl. Lusk **91**. I. 714 und Leo **92**. I. 45). Leo hat das Verdienst, zuerst neue Verss. über das Thema angestellt und ausgesprochen zu haben, dafs der Gaswechsel des Diabetikers nicht wesentlich von der Norm abweicht. (ZB. **29**. 129 bis 146. 1/1. München. Physiol. Inst.) Sachsse.

Fritz Voit, *Das Verhalten der Galaktose beim Diabetiker*. Nach den bisher vorliegenden Thatsachen führen nur diejenigen Zuckerarten, die durch Saccharomyces apiculatus vergären, zu einer reichlichen Ansammlung von Glykogen im Körper. Diese sind nur Dextrose und Lävulose. Nach Eingabe von Galaktose und Milchzucker findet man in der Leber sehr kleine Mengen von Glykogen vor, da beide Zuckerarten weder durch den Hefepilz zerlegt werden, noch im Darmkanal, wie Rohrzucker und Maltose, in Dextrose übergehen. Nach Gaben von Milchzucker oder Galaktose von einer Höhe, bei welcher noch keine Spur von Traubenzucker in den normalen Harn übergeht, erscheinen diese beiden Zuckerarten im Harne wieder. Der Grund dieses frühen Erscheinens des Milchzuckers u. der Galaktose ist offenbar der, dafs der Traubenzucker als Glykogen aufgespeichert werden kann, während Galaktose und Milchzucker in diesen schwerer verbrennlichen Reservestoff nicht übergehen können. Eigentümlich ist nun, dafs ein Diabetiker, der eine nicht zu grofse Menge von Milchzucker in der Nahrung erhält, keinen Milchzucker, sondern Traubenzucker im Harne ausscheidet. Da eine Umsetzung von Milchzucker in Traubenzucker im Körper nicht bekannt ist, so erklärt sich dies dadurch, dafs der Milchzucker im Organismus des Diabetikers und natürlich auch des Gesunden leichter verbrennt, als

der Traubenzucker, denn sein leichteres Erscheinen im Harne des Gesunden ist nicht auf seine schwerere Verbrennlichkeit, sondern, wie erwähnt, auf die Unfähigkeit des Organismus, ihn als Glykogen aufzuspeichern, zurückzuführen.

Da sich nun die Galaktose im Körper ebenso wie der Milchzucker verhält, so hat Vf. im Anschluſs an die Milchzuckerversuche am Diabetiker auch einen Vers. mit Galaktose angestellt, der ebenfalls im Harne eine gröſsere Ausscheidung von Traubenzucker ergab. 100 g Galaktose ergaben eine Vermehrung von 70 g Traubenzucker im Harne, also sogar etwas mehr als 100 g Milchzucker. (ZB. **29**. 147—50. 1/1. München. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

David O'Brine, *Methoden der Bodenuntersuchung.* Nach der von PETER und HILGARD angegebenen Methode wird der Boden zerdrückt, durch ein Sieb von $^1/_2$ mm Maschenweite gegeben, bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserdampf gesättigt, gewogen, auf 200° erwärmt, wieder gewogen u. der Gewichtsverlust als hygroskopisches W. berechnet. Die Bestimmung der anorganischen Bestandteile erfolgt nach den gewöhnlichen Methoden der Mineralanalyse. Der Humus wird in einer besonderen Einwage bestimmt, indem man durch HCl den Kalk entfernt, filtriert, auswäscht u. mit NH_3 den Humus in Lsg. bringt. Man dampft das ammoniakalische Filtrat zur Trockne, wägt, glüht, wägt wieder u. berechnet den Glühverlust als Humussubstanz. (JACh. **6**. 541—48. Oktober 1892.) BODLÄNDER.

Lyman F. Kebler, *Eine Methode zum Nachweis von Chlor, Brom und Jod in derselben Mischung.* Man fügt tropfenweise HNO_3, D. 1,42, zur Lsg., erwärmt dieselbe gelinde, prüft mit CS_2, ob dasselbe eine Purpurfarbe annimmt, verjagt in diesem Falle das Jod durch tropfenweisen Zusatz von HNO_3, kühlt, prüft, ob CS_2 gelbbraune Farbe annimmt, verjagt in gleicher Weise das Brom u. giebt zum bromfreien Rest Silbernitrat, um auf Chlor zu prüfen. (JACh. **6**. 569—72. Oktober 1892.) BODLÄNDER.

Leopold Schneider, *Beiträge zum chemischen Untersuchung des Stahles.* (Forts. v. **92**. II. 759.) *Die Phosphorsäurebestimmung.* Vf. empfiehlt folgende Ausführung der P-Probe. 1. In *Stahl.* 2 g Stahlspäne werden in 30 ccm HNO_3 (D. 1,2) gel., und nach vollständiger Lsg. des Stahles wird in die sd. Fl. konz. $KMnO_4$-Lsg. (2 ccm) bis zur Trübung durch ausgeschiedenes MnO_2 zugesetzt und kurze Zeit gekocht. Den MnO_2-Nd. l. man durch Zugabe einiger Tropfen $FeSO_4$-Lsg. wieder auf und filtriert von etwa ausgeschiedener SiO_2 ab. Zu der ca. 30 ccm betragenden Lsg. setzt man das doppelte Vol. Molybdänlsg., erwärmt das Kölbchen im Wasserbade auf 80°, schüttelt das Kölbchen bei aufgesetztem Kautschukstopfen um und filtriert nach 10 Minuten den Nd. ab. Man wäscht mit $(NH_4)NO_3$-haltigem W. aus, spült den Nd. mit NH_3 vom Filter in einen Porzellantiegel, dampft ein und erhitzt vorsichtig bis zum Vertreiben der NH_4-Salze. 12 mg Nd. = 0,01% P im Stahle. — — *Molybdänlösung.* Man l. 100 g MoO_3 in 300 ccm NH_3 und 100 ccm W., gieſst die Lsg. in 1250 ccm HNO_3 (D. 1,2) und erwärmt unter Umrühren auf 85°. — 2. In *Eisenerzen, Schlacken etc.* Man kocht 2 g des Pulvers mit 10 ccm konz. HCl, spült dann in eine Pt-Schale und dampft unter Zugabe von 2 ccm konz. H_2SO_4 u. 10 ccm HF ein, bis H_2SO_4-Dämpfe auftreten. Den Rückstand sd. man mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,2) und 20 ccm W. Die Lsg. wird filtriert, das Filtrat wie oben mit 60 ccm Molybdänlsg. gefällt und weiter verarbeitet. — Zur schnellen titrimetrischen Bestimmung des P im Mo-Nd. wird der wie oben erhaltene Nd. mit $(NH_4)_2SO_4$-haltigem W. gewaschen und in NH_3 gelöst. Die Lsg. wird mit H_2SO_4 oder HCl angesäuert und h. mit Zn reduziert. Die Reduktion ist nach 1 Stde. beendet. Man titriert sodann mit $KMnO_4$ bei 40—50°. v. D. PFORTEN nimmt an, daſs hierbei

alle MoO_3 (24 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. P) zu Molybdänoxyd reduziert werde, F. A. EMMERTON dagegen sieht als Reduktionsprodukt die Verbindung $Mo_{12}O_{19}$ an. Die Zahlen nach EMMERTON stimmten genauer mit der Gewichtsanalyse, als diejenigen, die nach V. D. PFORTEN berechnet wurden. Nach F. A. EMMERTON entspr. die zur Titration von 100 Tln. Fe erforderliche Menge $KMnO_4$ 90,7 Tln. MoO_3 u. 1,62 Tln. P, nach V. D. PFORTEN für 100 Tle. Fe 85,7 Tle. MoO_3 u. 1,53 Tle. P. (Ö. **41**. 15—17.) HEFELMANN.

F. Gerhard, *Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser auf kolorimetrischem Wege und Verwendung der Gerbsäure zu diesem Zwecke.* Zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens soll sich vorzüglich die Gerbsäure eignen, wenn man sie dem Wasser entweder in schwach alkal. Lsg. oder unter Zufügung von Substanzen, welche die Fällung des Eisens in alkal. Lsg. verhindern, wie z. B. das Natriumpyrophosphat zusetzt. Man erhält so keine Trübungen oder misfarbene Ndd., welche eine kolorimetrische Vergleichung nicht zulassen würden, sondern intensive, schön rosa oder lila Färbungen. Mit dem Zusatz von Alkali mufs man vorsichtig sein, da die Gerbsäure bekanntlich an und für sich mit demselben Färbungen giebt. Am geringsten ist dieser Übelstand bei Anwendung von Ammoniak oder Soda. Am besten operiert man folgendermafsen: Man bereitet sich: 1. eine Lsg. von 1 Tl. Natriumpyrophosphat in 20 Tln. W., 2. eine Lsg. von 1 Tl. Tannin in 20 Tln. schwachem Spiritus, 3. eine Lsg. von Eisennatriumpyrophosphat, die 1 mg in 1 ccm enthält, indem man 0,898 g Eisenalaun und 2,5 g kryst. Natriumpyrophosphat in W. löst und zu 1 l verdünnt. Ist das W. klar und das Eisen noch im gelösten Zustande, so setzt man zu 100 ccm W. 20 ccm der Lsg. 1 und dann noch 5 Tropfen Tanninlsg. Nach wenigen Sekunden ist konstante Färbung eingetreten. Dieselbe wird mit der in reinem W. auf gleiche Weise unter Zusatz einer gewissen Menge der Eisenlsg. 3 entstehenden Färbung verglichen. Hat sich im W. schon Eisen abgesetzt, so erhitzt man zur Lsg. desselben 150 ccm mit 1 g Oxals., giebt ein Körnchen citronens. Kalium hinzu, um die Fällung des Eisens zu verhindern, und neutralisiert mit reinem Calciumcarbonat. Mit der klar filtrierten Fl. verfährt man wie oben. Die Vergleichsflüssigkeit soll am besten 1 mg Fe im Liter enthalten. (Ar. **230**. 705—10. 10/12. 92. Wolfenbüttel.) MUHLERT.

H. N. Warren, *Die Aufschliefsung von Zinnschlacken nach der Fluoridmethode.* Die fein zerriebene Schlacke wird mit einem Gemisch gleicher Teile HCl und HF in einer Platinschale unter gelinder Erwärmung versetzt, wobei die Substanz schnell in Lsg. geht. Die Lsg. wird in zwei gleiche Teile geteilt (in welcher Art von Gefäfsen? Ref.), in dem einen durch H_2S Zinn und Antimon gefällt, filtriert, geglüht u. beide zusammen als Oxyde gewogen. Die zweite Hälfte der Lsg. wird durch NH_3 alkal. gemacht, und durch Oxalsäure im grofsen Überschufs der Nd. aufgelöst. Beim Einleiten von H_2S fällt nur Antimonsulfid, welches durch Glühen in Oxyd übergeführt u. gewogen wird. Die Menge des Zinns ergiebt sich aus der Differenz der Gewichte des ersten und zweiten Nd. (ChN. **67**. 16. 13/1.) BODLÄNDER.

E. Merck, *Ermittelung der chemischen Zusammensetzung des Hydrargyrum thymolo-aceticum.* 1888 fand Vf. den Hg-Gehalt zu 56,96%, woraus sich keine Formel berechnen liefs. Zur Analyse wurde ca. 1 g des Präparates mit konz. HNO_3 in Röhren eingeschlossen und zunächst 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Die Röhren wurden darauf, um den Druck zu vermindern, geöffnet und nach abermaligem Zuschmelzen auf 270° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde in Bechergläser gespült und mit W. u. konz. HCl auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit W. aufgenommen u. Hg als HgS gefällt etc. Gefunden wurden: 55,67—55,70% Hg, 26,25—26,06% C und 2,97—3,04% H entspr. der Formel: $C_{16}H_{22}O_7Hg_2$. Konstitution:

$$\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}>Hg + \begin{matrix}CH_3COO\\C_{10}H_{13}O\end{matrix}>Hg.$$

(Sep. v. Vf. Darmstadt.) HEFELMANN.

G. Lunge und **Ernst Schmid**, *Methode zur Bestimmung eines Sauerstoffgehaltes im Blei.* Es ist in Fachkreisen häufig die Frage aufgeworfen worden, ob das Sprödewerden des Bleies bei öfterem Umschmelzen und die Angreifbarkeit verschiedener Bleisorten durch Schwefels. vielleicht auf einem Gehalt an Sauerstoff beruhe. Um diese Fragen zu entscheiden, haben Vff. zunächst ein Verfahren, geringe Sauerstoffgehalte im Blei zu bestimmen, ausgearbeitet. Es beruht darauf, die Oxyde durch trockenen reinen Wasserstoff zu reduzieren und das gebildete W. zu wägen. Die Reduktion des Bleioxydes erfolgt schon nicht viel über 100°, hohe Temperaturen sind zu vermeiden, weil bei Anwendung von Glas- oder Porzellangefäßen, die allein in Betracht kommen können, schmelzendes Bleioxyd sich mit großer Begierde mit Kiesels. zu Bleiglas verbindet. Es genügt nun, wenn man das Blei zum Schmelzen erhitzt und den Wasserstoff hindurchleitet. Der Wasserstoff wird aus einem KIPP'-

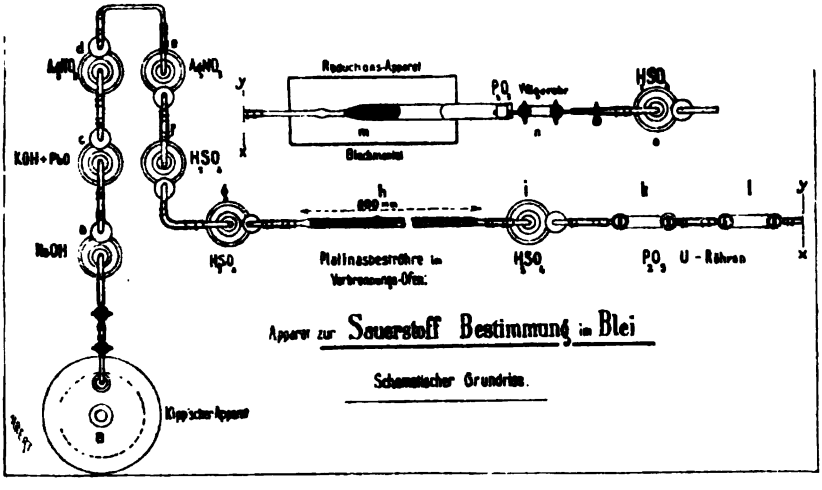
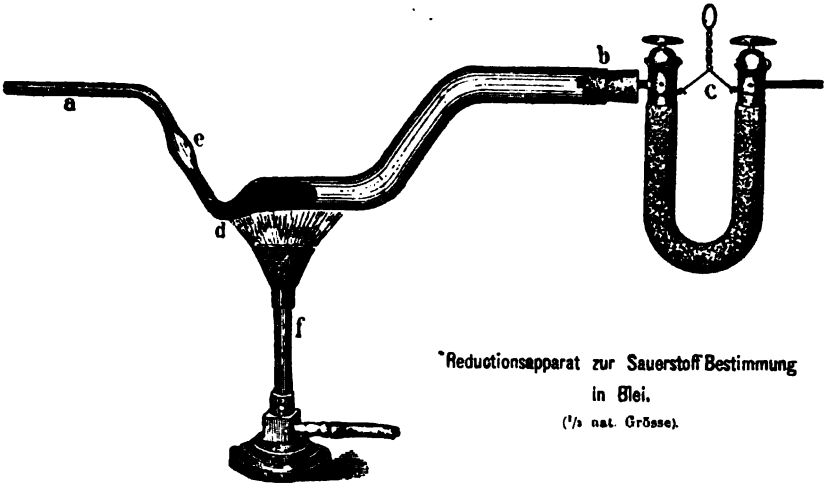


Fig. 16.

schen Apparate *a* (Fig. 16) aus As-freiem Zink und verd. Schwefels. zweckmäßig unter Zusatz von etwas Platinchlorid entwickelt, in den darauffolgenden Waschflaschen von mitgerissener S., H_2S, AsH_3 und SbH_3 gereinigt und vorläufig getrocknet, dann zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs durch eine mit Platinasbest gefüllte, in einem Verbrennungsofen erhitzte Röhre geleitet, mit P_2O_5 getrocknet und nun dem eigentlichen Reduktionsapparate zugeführt, bestehend aus dem Reduktionsrohr *m*, dem mit P_2O_5 gefüllten Wägerohr *n* und der Schwefelsäurewaschflasche *c*, welche die Luftfeuchtigkeit von dem Wägerohr abhält. Zur Überwindung des Druckes in den Waschflaschen ist der KIPP'sche Apparat mit einem 150 cm hohen Steigrohr versehen. Das Reduktionsrohr hat die in Fig. 17 abgebildete Form. Der KIPP'sche Apparat wird 4 Stunden vor Beginn des Verss. in Thätigkeit gesetzt. Von dem in Streifen geschnittenen und von der oberflächlichen Oxydschicht mit einem scharfen, fettfreien Messer befreiten Blei werden nun ca. 30 g von *b* aus in das Reduktionsrohr eingeführt. Man läßt den Wasserstoff noch eine Zeitlang gehen und erhitzt dann mit einem gewöhnlichen Bunsenspaltbrenner. Nachdem das Blei geschmolzen, hebt man das Rohr bei *b*, damit etwas Blei in die Vertiefung *d* gelangt. Gegen plötzliche Abkühlung ist das Rohr durch einen Blechmantel geschützt. Nach 30 Minuten unterbricht man das Glühen, verdrängt den Wasserstoff in dem Absorptionsrohre durch mit P_2O_5 getrocknete Luft und wägt. Die Methode giebt sehr gut übereinstimmende Resultate.

Es wurden folgende Sauerstoffmengen gefunden:

Jungfernblei	. . . . .	0,00237%	Sauerstoff
„	mit 0,02% Sb	0,00363%	„
Weichblei,	mit 0,02% Sb	0,00250%	„
„	mit 0,1 % Cu	0,00343%	„
„	mit 0,2 % Cu	0,00566%	„
„	mit 1,0 % Cu	0,03661%	„



Reductionsapparat zur Sauerstoff Bestimmung in Blei.
(1/3 nat. Grösse).

Fig. 17.

Mit steigendem Gehalt des Bleies an Kupfer nimmt die Menge des Gesamtsauerstoffes zu. Es konnte auch künstlich keine gröfsere Menge Sauerstoff dem Blei einverleibt werden. (ZAnorg. **2**. 451—60. [8/12.* 92.] Chem.-Techn. Lab. d. Polytechn. Zürich.) MUHLERT.

Eduard Spiegler, *Weitere Mitteilungen über eine empfindliche Reaktion auf Eiweifs im Harne, nebst einigen Bemerkungen über Eiweifsausscheidung bei Gesunden.* Die Rk. wird durch eine Glycerin enthaltende, weinsaure Lsg. von Sublimat (**92**. I. 546) herbeigeführt. Ein Eiweifsgehalt von 1 : 250 000 macht sich noch durch das Auftreten eines weifsen Ringes an der Schichtenfläche von Harn u. Reagens bemerkbar. Propepton giebt ebenfalls die Rk., Pepton aber nicht. Den Zucker hat Vf. jetzt aus der Lsg. des Reagens fortgelassen, weil dieses dadurch haltbarer wird. Jodhaltige Harne sind für die Rk. ungeeignet, Bromsalze stören sie nicht. Mucin entfernt man aus dem Harn durch Essigsäure; die event. hierbei noch zurückbleibenden Mucinmengen sind so gering, dafs sie auf die Rk. gar keinen Einfluſs haben.

Der Organismus ganz gesunder Individuen reagiert unter dem Einflusse von psychischen Erregungen u. kleinster Indispositionen mit der Ausscheidung sehr geringer Albuminmengen, die mit der Essigsäure Ferrocyankaliumprobe nicht mehr nachweisbar sind. (Ckl. **14**. 49—52. 21/1. Wien.) PROSKAUER.

Heinrich Rosin, *Eine empfindliche Probe für den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn.* Die TIEDEMANN-GMELLIN'sche Probe versagt gewöhnlich gerade in den Fällen, in denen man über die Ggw. von Gallenfarbstoff zweifelhaft ist, und dies ist auch da der Fall, wo man die Modifikation von FLEISCHL oder MASSET, Kaliumnitrat und H_2SO_4 statt der Salpetersäure, verwendet. Vf. benutzt Jod zum Nachweis

von Bilirubin im Harn; dieses oxydiert den Farbstoff zu Biliverdin, eine Beobachtung, die schon MARÉCHAL 1869 gemacht hatte. Man verfährt wie folgt. Aus Jodtinktur und A. stellt man sich eine verd. Jodlsg. her von der Farbe des Portweines (10 Teile Jodtinktur zu 100 Teilen A. geben diese Farbe). Ein Reagierglas wird mit dem zu untersuchenden Harn gefüllt und auf diesen die verd. Jodlsg. geschichtet. Es tritt sofort oder nach einer Minute ein grasgrüner Ring an der Schichtebene auf, der sich stundenlanger hält. Bei Abwesenheit von Gallenfarbstoff tritt an der Grenze nur eine einfache Entfärbung des gelben Harnfarbstoffes auf, so daſs sich dort ein hellgelber oder fast farbloser Ring bildet. (Bkl. **30**. 106—7. Berlin. III. Med. Klin.) PROSK.

Hugounenq, *Laboratoriumsnotizen über einige toxikologische Reaktionen.* I. Nach dem Verf. von RICHE zur Entdeckung von giftigen Metallen durch Elektrolyse hat Vf. an den Wänden des Platintiegels einen Absatz beobachtet, welcher mit einem Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Essigsäure bei 50° behandelt einen grünen Rückstand hinterläſst. Setzt man einen Tropfen Kaliumchromatlsg. (1 : 10) hinzu, verdunstet wieder, wäscht dann mit W., so tritt an Stelle der grünen konzentrischen Ringe ein gelber Fleck, welcher mit einem Tropfen Kalilauge zum Verschwinden gebracht wird, indem wieder die erste grüne Färbung erscheint. Es ist dies ein *Nachweis von Blei und Kupfer* zugleich. Eine Verwechslung des letzteren mit Nickel ist bei der charakteristischen Färbung der konzentrischen Ringe ausgeschlossen.

II. Die *Auffindung von pflanzlichen Alkaloiden* bei Ggw. von Ptomainen ist häufig mit Schwierigkeiten verknüpft. Nach der Methode von DRAGENDORFF wurde aus einem bereits in Fäulnis übergegangenen Kadaver mit Bzn. in saurer Lsg. eine Substanz erhalten, welche sich mit Salzsäure und Schwefelsäure grünlich färbte; Bromwasser gab eine rötliche Rk. Sie verhielt sich also wie Digitalin. Das Ptomain wird durch Jodkaliumbismutjodid gefällt, giebt aber nicht die LAFON'sche Rk. mit A., Schwefelsäure u. Fe_2Cl_6. Besonders der Amylalkoholauszug aus den verdächtigen Fll. enthält Substanzen, die mit den Alkaloidreagenzien die bekannten Rkk. geben. So reagiert das FRÖHDE'sche Reagens auf die hierbei erhaltenen Ptomaine, wie das Morphin. Nur ist die damit erhaltene Färbung von sehr kurzer Dauer u. zeigt beim Verschwinden andere Farbenerscheinungen, wie das Morphin. Auch die Rkk. des Solanins (mit A. und konz. Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure (1 ; 3) und Natriumseleniat) können damit erhalten werden. Es unterscheidet sich aber das Ptomain vom Solanin durch seine Unfähigkeit, in Amylalkohol gel. zu gelatinieren; ferner spaltet jenes durch Säuren nicht Zucker ab und giebt mit Chromsäuregemisch weder Blaufärbung, noch beim Verdampfen mit verd. H_2SO_4 die in der Wärme sich rötenden mkr. Prismen. Man hat demnach bei der Unters. auf Morphin, Digitalin und Solanin auf diese Thatsachen zu achten. (JPCh. [5.] **27**. 14—16. 1/1.) PROSKAUER.

J. Seegen, *Eine neue Methode der Blutenteiweiſsung zum Behufe der Zuckerbestimmung* (vgl. S. 135). Eine Blutportion wird in der Porzellanschale mit der 8—10-fachen Menge destilliertem W. verd. und dann mit so viel Essigsäure versetzt, bis Lackmuspapier sehr grell gerötet wird. Darauf wird die Fl. bis zum Kochen erhitzt oder mindestens so weit, bis die Blutfarbe gänzlich geschwunden ist, und die Fl. tief dunkel, nahezu schwarz ist. Nun wird kohlensaures Natron in Lsg. zugesetzt, und zwar so lange, bis die ganze Fl. infolge des gebildeten Koagulums milchkaffeebraun ist. Wenn diese Farbe vorhanden ist, dann ist die Ausscheidung des Eiweiſses beendet, und eine Probe mit Lackmuspapier zeigt dann gewöhnlich, daſs die Fl. noch schwach sauer reagiert. Doch kommt es auf die Rk. nicht an. Es kann geschehen, daſs die Ausscheidung der Albuminate beendigt ist, wenn die Fl. noch bemerkenswert sauer reagiert. Es ist dies dann der Fall, wenn ursprünglich zu viel Essigsäure zugesetzt wurde. Man erfährt durch die Farbenänderung genau, daſs die Operation zu Ende ist, d. h. daſs genügend kohlensaures Natron zugefügt wurde, um eine voll-

ständige Enteiweifsung zu bewirken. Wenn die Enteiweifsung noch nicht vollständig ist, zeigt die Fl. in der Schale bei Verteilung des Schaumes noch eine dunkle Farbe, was ein Beweis ist, dafs man noch kohlensaures Natron zusetzen mufs.

Nach verschiedenen Verss. fand Vf. folgendes Verhältnis: Man setzt zu 50 ccm Blut 5 ccm konz. Essigsäure, D. 1,04, verd. mit der 8—10-fachen Menge W., erhitzt bis nahe zum Kochen, setzt dann 9—10 ccm einer 20%igen Lsg. von Na_2CO_3 allmählich hinzu und läfst das Ganze einige Minuten in Wallung, womit die Operation vollendet ist. Die Fl. wird durch einen Spitzbeutel filtriert. Das kaffeebraune Koagulum wird wiederholt mit W. ausgewaschen, der Leinwandbeutel zuerst in der Hand, dann in der Presse scharf abgepreſst, die ablaufende Fl. wird dem Filtrate zugefügt, und das Ganze dann auf dem Wasserbade auf eine mäfsige Menge eingeengt. Die eingeengte Fl. wird gemessen, filtriert. Das Filtrat ist völlig klar und bleibt auch mit Essigsäure und Ferrocyankalium völlig klar. Dagegen bringt Jodkaliumquecksilber bei vorheriger Ansäuerung mit HCl stets eine mehr oder minder starke Trübung hervor. Zum Titrieren ist diese Fl. in hohem Grade geeignet. Die Beleganalysen, die Vf. mitteilt, sind sehr befriedigend. (CPh. **6**. 604—7. 31/12. 92.)

SACHSSE.

Ferdinand Winkler u. **Isidor Fischer**, *Über die Verwendung des galvanischen Stromes zur Untersuchung der Sekrete und Exkrete.* Nach dem Vorgange von WEBSTER zur Reinigung der Abwässer durch Elektrizität (**91**. I. 336) und auf Grund der Unterss. von FERMI (**91**. II. 824) wenden Vff. den elektrischen Strom an, um ein zur mkr. Unters. brauchbares Harnsediment zu gewinnen. An den Polen einer Batterie (mit 2 Zn-C-Elementen, ca. 200 Milliamp.) werden zwei gewöhnliche Eisendrähte eingeschaltet und mit den freien Enden in einen die Fl. enthaltenden Glaskolben geführt; 5—10 Minuten genügen zur Gewinnung des Sedimentes. Es tritt eine Gasbildung auf; die Gasblasen bilden im Halse des Kolbens eine Schaumschicht, unter welcher eine trübe Schicht auftritt. Aus letzterer wird mittels einer feinen dünnen Pipette das Sediment entnommen. Für die chemische Unters. nimmt man statt der Eisendrähte solche von Platin.

Durch dieses Verf. gelang es z. B., im Harne ganz normaler Individuen vereinzelte Cylinder, rote und weifse Blutkörperchen etc. nachzuweisen. Auch Amöben kann man leicht durch dieses Verf. in Fll. auffinden. Die künstliche Erzeugung eines Gasstromes im Harn, z. B. durch $NaHCO_3 + HCl$ oder das Einleiten eines Gases durch ein Kapillarrohr in den letzteren hatten zwar einen ähnlichen Erfolg, wie der elektrische Strom, standen diesem aber wesentlich nach.

Durch den elektrischen Strom wurden die Harnsäure und ihre Salze vollständig aus dem Harne herausgefällt. Die chemischen Umsetzungen, die das Durchleiten des Stromes hervorrufen, kommen für Sedimentierungszwecke nur in ganz untergeordnetem Mafse in Betracht. Eiweifs im Harne war nicht zur Koagulation gebracht. Vff. wenden auch den Strom für die Unters. der zelligen Elemente im Sputum u. für die Fäces an. Ersteres wird durch Erhitzen mit Natronlauge verflüssigt; die Fäces verdünnt man mit 5%iger Carbolsäure. (Ckl. **14**. 1—7. 7/1. Wien.) PROSKAUER.

Chas. Caspari jr., *Einige Bemerkungen über die Untersuchung von Droguen auf Alkaloide.* Besser als die Wägung der Rohalkaloide ist deren Bestimmung auf alkalimetrischem Wege durch Aufnehmen in überschüssiger gemessener HCl und Zurückmessen mit Alkali bei Anwendung von Fernambukholz als Indikator. (JACh. **6**. 589—92. Oktober 1892.) BODLÄNDER.

Giovanni Mariani, *Reduzierende Wirkung ranziger Fette und des Schweineschmalzes auf Silbernitrat.* Nach BRULLÉ (**91**. I. 555) kann man eine Lsg. von Silbernitrat in A. zur Unterscheidung von Butter und Margarine benutzen. Vf. weist nun nach, dafs weder Butterfett, noch Margarine auf Silbernitrat reduzierend wirken,

wenn sie nicht ranzig geworden sind, und dafs daher das Verf. von BRULLÉ zur Entdeckung von Verfälschungen der Butter mit Margarine nicht dienen kann. Nur frisches Schweinefett hat das Vermögen, Silbernitrat zu reduzieren oder besser, damit einen schwarzen Nd. zu geben und sich mit dem Nitrat mehr oder weniger rot zu färben. (Staz. **29**. 355—59. 23/10. 92.) SACHSSE.

Dvorkovitch, *Analysen verschiedener chinesischer Theesorten.* Forts. (RFa. **6**. 78—81. — C. **91**. II. 505.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Ludwig Mond, *Ein neues Verfahren zur Darstellung von Chlorkalk.* Die beim Ammoniaksodaverfahren fallende Chlorammoniumlsg. wird durch Verdampfung flüssigen Ammoniaks sehr stark abgekühlt u. der Salmiak zur Krystallisation gebracht. Derselbe wird erhitzt, u. die Dämpfe streichen über Magnesiumoxyd, welches dadurch in Magnesiumchlorid verwandelt wird, und das NH_3 gelangt wieder zur Verwendung im Sodaverfahren. Über das Magnesiumchlorid wird h. Luft geleitet u. dadurch Chlor entwickelt und Magnesia für die weitere Zers. von Salmiakdämpfen regeneriert. Das Chlor dient zur Chlorkalkbereitung. (JACh. **6**. 379—81. Okt. 1892.) BODLÄNDER.

Hugo Borntträger, *Über drei neue Verfahren zum Färben von Glasuren auf Ofenkacheln und Geschirren sowie Metallwaren.* In der Regel färbt man die Glasuren auf Ofenkacheln, Geschirren, Metallwaren dadurch, dafs man der Glasurmasse, die je nach der Art des Thones aus bestimmten Mischungen von Mennige, Graupsand und Porzellanerde besteht und fein gemahlen ist, feingemahlene Metalloxyde zusetzt. Vf. hat drei neue Verff. zur Darst. von Glasurfarben ausgearbeitet. — 1. Verfahren. Man fällt Metallsalzlsgg. mit neutraler Wasserglaslsg., filtriert den Nd. ab, wäscht aus und verwendet das entstandene drei- oder vierfach kieselsaure *Metallsilikat* als Glasurfarbe. Diese Farbe schm. leicht und färbt sehr gleichmäfsig: Cu-Silikat grün, Co-Silikat blau, Mn-Silikat gelb. Auch die Edelmetalle: Au, Pt, Ir liefern solche Silikate. Zu geschm. Glaspulver gesetzt, färbt Cu-Silikat himmelblau, Mn-Silikat amethystviolett etc. Das Verfahren eignet sich wahrscheinlich zur Darst. künstlicher Schmucksteine. — 2. Verfahren. Man fällt Metallsalzlsgg. mit neutraler Kaliseifenlsg., trocknet die *Metalloleate* durch Ausschmelzen, l. dieselben (1 : 10) in h. Petroleum, gieſst die etwa 1% Metall haltende Lsg. auf eine Ofenkachel, läfst eintrocknen und glasiert dann wie gewöhnlich. Das Verf. eignet sich nur für helle Nuancen und nur für sehr wertvolle Gegenstände. — 3. Verfahren. Man l. das nach 2 erhaltene Metalloleat in etwas h. Olivenöl auf, versetzt dann unter Reiben mit einem Pistill mit viel Wasserglaslsg. und erhält dann eine zarte Emulsion, die allmählich mit etwas W. verd., vor Luftzutritt geschützt, lange haltbar ist. Mit Glasuren vermischt und glasiert, liefert die Emulsion eine ziemlich kräftige Glasurfarbe, die sich besonders zum Tauchen von Töpfen eignet. (DCh. **8**. 17—18. [Dez. 1892.] Köln-Meifsen.) HEFELMANN.

Tommaso Chiaromonte, *Einwirkung des Calciumsulfits auf die alkoholische Gärung.* Setzt man das Calciumsulfit dem Moste in kleiner Menge zu, etwa 5 bis 10 g pro Hektoliter, woraus sich 2,051—4,102 SO_2 entwickeln können, so bewirkt es keine Temperaturerniedrigung in der gärenden M. und macht den Gärungsprozefs auch nicht langsamer u. regelmäfsiger, eher wird die Gärung lebhafter u. stürmischer. Auf Zusatz von mehr Sulfit wird allerdings der Gärungsprozefs verlangsamt und schliefslich ganz aufgehoben. Die stimulierende Wirkung des Sulfits zeigt sich namentlich deutlich, wenn es sich in Ggw. einer grofsen Menge des Fermentes befindet. Der Zusatz des Sulfits vermindert die Acidität des Mostes, weil die Säuren desselben

das Sulfit zers., u. die SO_2 entweicht. Um den gewünschten Erfolg der Temperaturerniedrigung zu haben, müfste man beträchtliche Mengen des Sulfits anwenden, die aber die Zus. und den Geschmack des Weines gründlich ändern würden. (Staz. **23**. 360—79. 9/11. 92.) SACHSSE.

Otto Reinke, *Lüftung der Bierwürzen.* Es sind zahlreiche Betriebe zu der Würzekühlung ohne Kühlschiff übergegangen. Vf. bespricht die verschiedenen Zwecke, die man durch die Kühlung erreichen will, und giebt bei der Umänderung des Verfahrens den Rat: Die Lüftung der Würze nach dem neuen Verfahren passe sich zunächst möglichst genau an die alten, früher von vortrefflichen Erfolgen begleiteten Verfahren des Kühlschiffes an. Geht man von diesem Grundsatze aus, so können Mifserfolge kaum eintreten, wie Vf. noch weiter auseinandersetzt. (WBr. **9**. 1446 bis 47. 30/12. 92.) SACHSSE.

Burcker, *Analyse eines Branntweins aus Rosinentrebern.* Dieser Branntwein wird durch direkte Dest. der Treber gewonnen und das Destillat nochmals destilliert. Er bildet eine klare Fl. von 53,2° Tralles und hat einen angenehmen Geschmack und Geruch, der nicht an die Tresterbranntweine aus frischen Trauben erinnert. Die Analyse ergab: 0,01% Extrakt, 0,05% Aldehyd, Spur Fuselöl, 0,08% Verunreinigungen (nach RÖSE's Verf.), kein Furfurol. Der Branntwein ist demnach von grofser Reinheit und nähert sich dem rektifizierten A. (RFa. **6**. 81.) HEFELMANN.

Chevallot und **Girres**, *Über sogenannte wasserdicht machende Beizen.* Die Beizen, welche hierzu verwendet werden, kann man in zwei Gruppen bringen. Zur ersten gehören die Oxyde von Aluminium, Antimon, Zinn, Blei und Zink, welche sowohl mit Säuren als auch mit Laugen in W. l. Verbb. geben. Diese Oxyde zers. sich gegenseitig, indem unl. Oxydhydrate ausgeschieden werden. So giebt z. B. eine Lsg. von Kaliumaluminat mit einer Lsg. von Aluminiumsulfat einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, während bei Anwendung von Zinkacetat an Stelle des Aluminiumsulfates eine Mischung von Zinkoxydhydrat mit Aluminiumoxydhydrat niederfällt. Die zweite Gruppe von Beizen umfafst die unl. Silikate, welche durch Doppelzersetzung zwischen einem Alkalisilikat und einem Metallsalz erhalten werden. Es ist nun eine Eigenschaft der Seife, dafs sie mit den unter 1 und 2 genannten Salzen der Alkalien gemischt werden kann, ohne Zers. Hierauf und auf nachfolgender Bildung unl. Verbb. beruht die Neuerung des in Rede stehenden Verfs. Die Anwendung besteht in zwei getrennten Bädern, welche die zu beizenden Stoffe nach einander zu passieren haben. Das erste Bad besteht z. B. aus Seifenlsg. mit Kaliumaluminat oder Seifenlsg. mit Wasserglas, das zweite oder Reaktionsbad wird mittels derjenigen Salze hergestellt, welche mit den Bestandteilen des ersten Bades unl. Verbb. geben, z. B. essigsaure Thonerde. Zur Herstellung eines die Wasserdichtheit des Gewebes bewirkenden Nd. müssen auf 100 Kilo W. wenigstens vorhanden sein: 90 g Fettsäure und 60 g Kieselerde, abgesehen von den zur Fällung derselben nötigen Salze. Um dies zu erreichen, würden z. B. im ersten Bade $1^1/_2$ Kilo Marseillerseife von mindestens 60% Fettsäuregehaltes in 100 l reinem W. aufzulösen sein; dann wären so viel Wasserglas zuzusetzen, dafs das Bad mindestens 60 g wasserfreie Kieselerde enthält. Das zweite Bad, bestehend aus Lsgg. der Salze von Aluminium-, Antimon-, Zinn-, Blei-, Zinksalzen einschliefslich Aluminiumacetat, bestimmt je nach seiner Zus. das aufserdem dem ersten Bade behufs Niederschlagung der Oxydhydrate beizugebende Quantum alkal. Salze, z. B. Kaliumaluminat. Hierbei ist zu berücksichtigen, dafs es sich als vorteilhaft erwiesen hat, den Nd. zu 60% aus Oxydhydraten und aus 40% aus Silikaten zusammenzusetzen. Man bestimmt also entweder die Zusätze des ersten Bades aus der Zus. des zweiten, oder man richtet die Zus. des zweiten nach der Formation des ersten Bades. In der Praxis wird man das zweite Bad zwei- oder dreimal so stark machen, als es theoretisch zu sein brauchte, um des

Erfolges ganz sicher zu sein, und es länger ausnützen zu können. Das mechanische Verfahren nach Herstellung der Bäder ist folgendes: Umziehen der Stoffe im ersten, dann im zweiten Bade bis zur vollständigen Durchtränkung; Ausquetschen der Stoffe zwischen Walzen, Auswaschen in 50—60° w. W. zum Zwecke der Entfernung der von der Faser nicht gebundenen Zersetzungsprodukte. Nächst der Eigenschaft des Wasserdichtseins sollen die so präparierten Stoffe nun auch geeignet sein zur Aufnahme von Farbstoffen jeder Art, da die auf der Faser befindlichen Oxydhydrate zugleich als vorzügliche Beize für Farbstoffe dienen. Die Stoffe sind wasserdicht, aber noch durchlässig für Luft. (Moniteur de la Peinture; BIGw. **25**. 33. Ref. BUCHNER.) ARENDT.

Georg Buchner, *Verwendung von Teerfarben zur Herstellung von Farbstoffen.* Die Verwendung der Teerfarben zur Herstellung von Farblacken, welche in der Lithographie u. im Buchdruck vorzugsweise gebraucht zu werden pflegen, nimmt immer mehr zu. Diese Farblacke enthalten als Körper Thonerde oder Kreide. Zur Herstellung dieser Farben müssen drei Bedingungen vorhanden sein. Ein Körper, welcher der Träger der Farbe sein soll, der farbgebende Körper und der den Farbstoff fällende oder niederschlagende Körper. Es werden zumeist saure oder basische Farbstoffe angewendet. Aufser den genannten Farbträgern werden verwendet Bariumsulfat, Gips, Schwerspat, Zinkweifs. Als Ausfällmittel dienen zumeist Tannin, Pikrinsäure, Bleizucker, Chlorbarium, Thonerdesulfat. Nach den Mitteilungen des Journ. Drog. werden durch *Tannin* gefällt: Fuchsin, Anilinblau, Brillantgrün, Rhodamin, Safranin, Phosphin, Crysoïdin, Auramin, Bismarckbraun, Nilblau, Methylviolett. Setzt man der Tanninlsg. *Brechweinstein* zu, so werden die Farbtöne dunkel, und der Lack ist weniger löslich. Durch *Pikrinsäure* werden ausgefällt Auramin, Brillantgrün, Methylblau, Nachtblau. *Bleizucker* fällt: Scharlach B. B., Orange G. und IV. Scharlach 3 R., Gelb N. Croceïn orange, reiner Scharlach, Ponceau 2 R. Scharlach G. und R., reines Violett, Orseïllenbraun B., reines Rot, Jaune indienne, Croceïn 3 C., Chinolingelb, Krystall Scharlach C. B., Phosphin, Scharlach O. O., Bordeauxrot S. und Eosin. Durch *Thonerde* werden ausgefällt: Scharlach B. B., Orange II, Orange VI, Scharlach rein 3 R., Orange Croceïn, Viktoriablau B., Zitron O., Scharlach G., Reines Violett, Orseïllenbraun B., Jaune indienne, Scharlach G. F. Durch *Chlorbarium* werden gefällt: Scharlach B. B., Ponceau, Orange G., Orange IV, reiner Scharlach 3 R. Gelb N., Orange Croceïn, Croceïn Rot T., Viktoriablau T., Zitronin O. und A., Scharlach G., Ponceau 2 R., Resorcingelb, Violett, Orseïllenbraun R., Naphtolgelb, Phosphinscharlach 2 R. G. T. 2 R. J. und 3 R.

Die mit Tannin und Pikrinsäure gefällten Farben können nur als Wasserfarben benutzt werden, wogegen sich die durch Ausfällen mit Thonerdesulfat, Chlorbarium, Bleiacetat ausgefällten als Ölfarben verwenden lassen. Die Farben werden also beispielsweise wie folgt hergestellt. Das zu verwendende Grundmaterial wird mit W. aufgeschlemmt, auf 80—100° erwärmt. Dann setzt man den Farbstoff zu, darauf unter beständigem Umrühren das Fällungsmittel. Man läfst absetzen, zieht ab, wäscht aus, sammelt und trocknet bei niederer Temperatur, z. B. 200 Teile Schwerspat, 2 Teile Magentarot, 3 Teile Brechweinstein, 6 Teile Tannin. Oder 200 Schwerspat (präzipitierter), 2 Brillantgrün, 1 Auramin, 2 Brechweinstein, 6 Tannin. Die Brechweinsteinlsg. wird bei der Farbstofflsg. zugesetzt. Für Scharlach: 100 Bariumsulfat, 3 Scharlach, 10 Bleizucker; für Grün 100 Teile Bariumsulfat, 1 Teil Krystallgrün, 1 Teil Pikrinsäure; Gelb 100 Barytsulfat, 3 Jaune indienne, 5 Clorbarium etc. (BIGw. **25**. 20. Ref. BUCHNER.) ARENDT.

R. Ernst, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in Luft.* Die Frage, ob sich bei der Verbrennung von Kohle in Luft zuerst CO oder sofort CO_2 bilde, war bisher noch nicht endgiltig gel. worden. Bei den Versa. Vfs., die von genauen Temperaturmessungen begleitet waren, wurde

durch eine mit Kohle beschickte Röhre trockene Luft geleitet, worauf die Verbrennungsprodukte untersucht wurden. Der Anfang der CO_2-Bildung liegt bei 400°, wo jedoch auch schon geringe Mengen CO entstehen. Bis zu 700° wächst die CO_2-Bildung schnell bis zum Maximum von 20%, während immer nur geringe Mengen von CO auftreten. Oberhalb 700° bildet sich allmählich immer mehr CO, bis bei 995° und darüber hinaus nur noch CO und N der Luft auftreten. Für die Bildung von CO ist demnach hauptsächlich die Temperatur maſsgebend. Durch langsames Überleiten oder eine lange Kohlenschicht bei relativ niedriger Temperatur gelingt es nicht, beträchtliche Mengen CO zu erhalten.

Für die Generatorgasdarstellung genügt hiernach eine Temperatur von ca. 1000°, um die Beimengung von CO_2 zu vermeiden; es entsteht dann direkt CO, nicht erst CO_2, die dann reduziert wird. Bei einer rationellen Heizung muſs zur Erzielung hoher Temperaturen die Verbrennungsluft nicht direkt den Kohlen zugeführt werden, sondern nur so viel, wie zur reichlichen Bildung von CO nötig ist. Im Verbrennungsraum muſs also eine Temperatur von 995° herrschen, worauf man die Verbrennungsabgase wieder mit der zur Oxydation des CO zu CO_2 nötigen Luft versehen muſs. Die Verss. Vfs. erklären fernerhin die bekannte Thatsache, daſs Kohlen bei mäſsiger Hitze, ca. 700°, ohne Flamme verbrennen und erst bei 1000° Flamme zeigen. (Diss. Univ. Gieſsen; ChZ. **17**. Rep. 2.) HEFELMANN.

E. Dieckhoff, *Zur Kenntnis der Druckdestillate des Thranes.* C. ENGLER und seine Schüler (vgl. **88**. 987 u. **89**. I. 464) hatten durch Dest. von Fischthran unter starkem Überdruck ein Destillat erhalten, das bis ca. 90% der theoretisch möglichen Ausbeute an KW-stoffen ergab, und diese Thatsache wurde als Beleg für die Entstehung des Erdöls aus tierischen Resten angesehen. Wesentlich gestützt wurde diese Auffassung durch den Nachweis, daſs die Hauptmenge des Destillates aus CH_4-KW-stoffen. den Hauptbestandteilen der meisten natürlichen Erdöle, besteht, u. daſs auch die bei der Druckdestillation entstehenden Gase in der Hauptsache die gleichen Bestandteile aufweisen. Die chemische Analogie des Druckdestillates mit dem Erdöl wurde indes von verschiedenen Seiten noch nicht als völlig erwiesen betrachtet, da in den Thrandruckdestillaten kein festes Paraffin und keine Schmieröle aufgefunden worden seien. Um letztere nachzuweisen, hat SINGER gröſsere Mengen des Druckdestillates untersucht und hat thatsächlich in den höheren Fraktionen nicht nur festes kryst. *Paraffin*, weiſse Krystallschuppen, F. 49—51°, sondern auch *Schmieröle* bis zu einer Viskosität von 3,37 erhalten, so daſs der Einwand des Fehlens dieser Körper im Fischthrandruckdestillate endgiltig beseitigt worden ist.

Zur weiteren Identifizierung der Druckdestillate des Fischthranes mit dem natürlichen Erdöle wurde untersucht, ob die ersteren mit H_2SO_4 die gleichen Produkte, Tumenolsulfosäure und Tumenolsulfon lieferten wie die natürlichen Erdöle und die Destillationsprodukte aus Braunkohlen und anderen bituminösen Stoffen. Diese Körper (vgl. DRP. 56401 der Gewerkschaft MESSEL, ADOLF SPIEGEL) bilden sich aus gewissen hochgradig ungesättigten Bestandteilen der Öle und zeichnen sich besonders durch ihre stark reduzierenden Eigenschaften, sowie dadurch aus, daſs sie von der Haut leicht resorbiert werden.

Künstliches Petroleum, d. h. ein durch Druckdestillation nach ENGLER dargestelltes Öl, wurde nach den Angaben SPIEGEL's zunächst von Säuren und Phenolen durch Ausschütteln mit NaOH-Lsg. befreit und zur Entfernung basischer Bestandteile mit 70%ig. H_2SO_4 geschüttelt, bis letzere farblos ablief. 100 Teile des so gereinigten Öles wurden alsdann auf 80° erwärmt und unter kräftigem Umschütteln mit 20 Tln. rauchender H_2SO_4 (von 3% SiO_2-Gehalt) versetzt. Nach dem Erkalten wurde das unangegriffene Öl von dem abgesetzten dunklen Sirup durch Dekantieren getrennt, der Sirup in h. W. eingetragen und die Lsg. mit NaCl ausgesalzen. Das

von der NaCl-Lsg. getrennte Öl wurde gewaschen, mit NaOH versetzt und das sulfosaure Na-Salz mit Ä. erschöpft. Der Ä. hinterliefs einen dunklen, bitter schmeckenden Sirup, ll. in Ä., Bzl. und Lg., swl. in A., unl. in W., l. in der wss. Sulfosäurelsg.; das Prod. ist unzers. destillierbar und l. sich in rauchender H_2SO_4 zu Sulfosäure.

	Gefunden	Tumenolsulfon von SPIEGEL gefunden	$(C_{41}H_{67}O)_2SO_2$
C	80,11%	81,83%	81,05
H	11,05%	11,08%	11,03
S	2,77%	2,63%	2,60

Das *Tumenolsulfon* Vfs. erwies sich mithin als identisch mit dem von SPIEGEL dargestellten. — Zur Darst. einer *Tumenolsulfosäure*, $C_{41}H_{69}O_2SO_3$ (SPIEGEL), wurde das vom Sulfon befreite Na-Salz mit HCl zers. u. die Säure von Salzen, W. u. HCl gereinigt. Es entstand eine schwarzbraune M. von bitterem Geschmack, die beim Erwärmen erweichte und beim Trocknen bei 110° zu einem dunklen Pulver zerreiblich war. Die wss. Lsg. fällt Gelatine- und Leimlsgg. unter Bildung eines elastisch fadenziehenden, ganz kautschukähnlichen Nd.; die Alkalisalze sind ll. in W. und lassen sich aussalzen, die Salze der Erdalkali- und meisten Schwermetalle sind unl. in W. Die wss. Lsg. reduziert $HgCl_2$ zu HgCl, Fe^{III}- zu Fe^{II}-Salzen, $KMnO_4$ zu MnO_2, und wird durch Sd. mit saurer Dichromatlsg. in ein unl. Oxydationsprodukt, durch Br in ein Bromierungsprod. verwandelt; beim Schütteln mit C_6H_5COCl und NaOH bildet sich C_6H_5COH. — Analysen:

	Gefunden	SPIEGEL's Tumenolsulfosäure	$C_{41}H_{69}O_2SO_3$
C	75,93%	74,23%	75,0
H	7,5 %	7,80%	7,92
S	4,2 %	4,86%	4,88
O	12,37%	13,11%	12,19

Ca-Salz: Gefunden: 2,77% Ca, SPIEGEL: 2,96% Ca; berechnet: 2,96% Ca. — Wurde das gereinigte Drucköl nochmals bei gewöhnlichem Luftdruck destilliert, wobei die Anteile bis 150° übergingen, und jede Fraktion wie oben behandelt, so wurden stets äufserlich gleiche Sulfosäuren und Sulfone erhalten. Je stärker die angewandte H_2SO_4 war, um so mehr Sulfosäure und um so weniger Sulfon wurde gewonnen, wie schon SPIEGEL beobachtete. Die mittels stärkerer Säuren dargestellten Sulfosäuren lieferten Ca-Salze mit höherem Ca-Gehalt, als die durch Einwirkung schwächerer Säuren erhaltenen Sulfosäuren. — Die Unters. wird fortgesetzt. (D. **287**. 41—43. [Nov. 1892.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Mittel *zur Unterscheidung des echten Pergamentpapiers vom nachgeahmten.* Unter den Namen: „Pergamentpapierimitation" oder „Pergamentpapier" kommen vielfach Papiere in den Handel, welche dem eigentlichen Pergamentpapier täuschend ähnlich sind. Diese Papiere sind aus Sulfitcellulosepaste hergestellt und haben den Nachteil, bei Ggw. von W. zu erweichen und dann leicht zu zerreifsen. Schneidet man das der Fälschung verdächtige Papier in fingerbreite Streifen und weicht einen Streifen kurze Zeit in h. W. ein, so erweicht das Papier und giebt beim Zerreifsen keine glatte Reifsfläche. Mit dem bloßen Auge schon, besser noch mit der Lupe, erkennt man isolierte Fasern. Auch mit Kalkwasser kann man Sulfitpaste sicher nachweisen, wenn das Papier nicht angefärbt ist. Reines Pergamentpapier erweicht

beim Einlegen in h. W. nicht, giebt beim Zerreifsen eine glatte Reifsfläche u. läfst bei näherer Prüfung keine Fasern erkennen. (RFa. **6**. 82.) HEFELMANN.

J. v. Schröder und **J. Pässler**, *Entgegnung auf Knapp's Glossen zur Theorie der Gerberei.* F. KNAPP (**92**. II. 1055) hatte die Arbeit der Vff. über die Gerbstoffabsorption der Haut (**92**. II. 277 u. 1054) einer abweisenden Kritik unterzogen, gegen welche sich Vff. unter ausführlicher Begründung auf das entschiedenste verwahren. Vff. hatten gefunden, dafs das Maximum der Gerbstoffabsorption bei einer nicht über einen gewissen Punkt der Konz. der Tanninlsg. erreicht werde, und dafs bei höheren Konzentrationen wieder eine Abnahme der Absorption bis zu einem gewissen Minimum Platz greife. Diese scheinbare Anomalie — welche übrigens durch die Erfahrungen des Gerbers vollauf bestätigt wird —, führte KNAPP sowohl auf irrige Voraussetzungen, wie auf irrige Versuchsausführung zurück, unter besonderem Hinweis auf die Verss. REIMER's. Vff. zeigen nun zunächst, dafs REIMER unter völlig anderen Bedingungen arbeitete: mit kleinen Hautstückchen und relativ wenig Gerbstofflsg., so dafs dort die Konzentration der imbibierten Gerbstofflsg. notwendig sehr von der Konzentration der nach dem Vers. abgegossenen Lsg. abweichen mufste. Bei den Verss. der Vff. war dieser von KNAPP gerügte Fehler auf ein Minimum reduziert, aber selbst unter Annahme der denkbar ungünstigsten Umstände bei Berücksichtigung dieser Fehlerquelle bleibt das Gesamtresultat vollauf bestehen, wenn auch die von den Vff. angeführten absoluten Zahlen etwas anders ausfallen. Vff. zeigen an einem Beispiele, dafs das Gesamtresultat bestehen bleibt, selbst unter der Annahme, dafs 5 g lufttrockenes Hautpulver nach dem Auspressen noch 10 ccm Tanninlsg. aufgesaugt enthielten. — Auch den weiteren Einwand KNAPP's, dafs bei dem Einrühren des erzeugten Leders in W. eine Entgerbung eingetreten sein müsse, weisen Vff. als unberechtigt zurück, da dieses auf wenige Momente beschränkte Verf. nur bei den schwächeren Konzentrationen, wo es nachweislich ohne Einflufs war, angewendet worden war. KNAPP hatte es fernerhin für müfsig erachtet, eine Grenze der Gerbstoffabsorption festzustellen, da diese a priori nicht unbegrenzt sein könnte. Demgegenüber verweisen Vff. auf den grofsen Nutzen ihrer Arbeiten für den Gerber, der durch eine einzige N-Bestimmung Aufschlufs darüber erhält, ob er bei seinen Ledern ein gutes oder schlechtes Rendement erzielt habe. Als ein ferneres wichtiges Resultat ihrer Unterss. sehen Vff. auch an, dafs man mit verschieden grofsen Gerbstoffmengen einen gleichen Grad von Durchgerbung erzielen kann, z. B. durch dreimalige Behandlung von Haut nach einander mit je 5 g Tannin (Summe 15 g) oder mit 2, 3 und 5 g Tannin (Summe 10 g). — Vff. halten ihre Schlufsfolgerungen (loc. cit.) sowie die von ihnen angewendeten Untersuchungsverfahren uneingeschränkt aufrecht. (D. **287**. 43—46. Tharandt. Forstakademie.) HEFELMANN.

A. Vuaflart, *Die freiwillige Entzündung von öligen Lumpen.* Man nimmt an, dafs die Selbstentflammung mit Fett getränkter Lumpen durch eine Oxydation der Fettstoffe bedingt sei, wogegen Mineralöle und Teeröle der freiwilligen Entzündung nicht unterliegen. Vf. hat diese Frage durch Verss. zu erledigen gesucht, indem er Leinöl, Mineral- und Teeröl für sich und in Gemischen mit einander in Cylinder, die mit Sauerstoff gefüllt waren, bei 35—38° Tag u. Nacht aufbewahrte. In der That absorbierten die beiden letztgenannten Öle den Sauerstoff sehr langsam, das Leinöl sehr schnell. Letzteres hatte bereits am 14. Tage 63 Vol. des Sauerstoffs absorbiert. Die Beimischung von Mineral- und Steinkohlenteerölen hinderte die Oxydation des Leinöles nur zu geringem Grade, obwohl eine Verzögerung derselben bemerkbar war. Man mufs also auch annehmen, dafs eine Beimischung genannter Substanzen die Selbstentzündung nicht wird verhüten können. (JPCh. [5.] **27**. 19—21. 1/1.) PROSK.

Schlufs der Redaktion: den 31. Januar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 8. 22. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Franz Exner, *Elektrochemische Untersuchungen.* (III. Mitteilung. Vgl. **91**. II. 689.) Um die Potentialdifferenzen bei der Berührung von Metallen mit Basen zu messen, wurde die Kombination $Cu|CuSO_4|H_2O|Base|$, Metall mit dem Cu-Ende ans Elektrometer und mit M. zur Erde geleitet. Der Effekt der Verd. der Basen wurde durch die Wirkung einer Tropfelektrode ermittelt, die einmal im Innern eines mit W., das andere Mal eines mit der Base befeuchteten Cylinders tropft, während beide Male die Cylinder durch ein System $Cu|CuSO_4|H_2O$ zur Erde geleitet sind. Die Differenz der Messungen ergiebt den Wert $H_2O|Base$. Nur bei 50%igen Lsgg. von KOH und 30%igen von NaOH war ein Effekt der Verdünnung zu konstatieren, nicht bei 5, resp. 3%igen Lsgg. u. auch nicht bei den konzentriertesten NH_3-Lsgg. (25%). Bei der Berührung mit W. werden die konzentrierten Lsgg. von KOH und NaOH positiv, das W. negativ elektrisch. Die Potentialdifferenzen von Metallen gegen Basen wurden für KOH in Konzentrationen von 50, 5 u. 0,5, für NaOH in Konzentrationen von 30, 3, und 0,3, für NH_3 in Konzentrationen von 25, 2,5 u. 0,25% unters. Für die konzentriertesten Lsgg. betrug die Potentialdifferenz:

	Mg	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sn	Hg	Pb
50%ige KOH	2,245	2,03	1,51	1,34	1,225	2,17	1,13	1,655	1,89	0,985	1,505
30%ige NaOH	2,105	2,07	1,305	1,235	1,07	2,10	0,99	1,52	1,76	0,85	1,375
25%iges NH_3	1,97	1,865	1,805	1,015	1,03	1,87	0,89	1,43	0,995	0,625	1,05

Die Metalle werden ausnahmslos negativ, die Fll. positiv elektrisch. Bei der Verdünnung nehmen die Potentialdifferenzen gegen KOH u. NaOH ab, aufser beim Magnesium das gegen W. gröfsere Potentialdifferenz hat als gegen Basen. Fast dieselben Metalle wie in den früheren Untersuchungen über das Verhalten der Metalle gegen Säuren nehmen bei Anordnung der Metalle nach dem Atomgewicht die Maxima und Minima der Kurven der Potentialdifferenzen ein, nämlich Mg, Zn, Sn u. Pb die Maxima, Cu, Ag u. Hg die Minima.

Zur Bestimmung der *Potentialdifferrenzen zwischen Säuren und Basen* wurde die Kombination $Cu|CuSO_4|H_2O|Säure|Base|H_2O|CuSO_4|Cu$ unters. Meist konnte der Einfluſs der gegenseitigen Verd. von Säure und Base vernachlässigt werden; bei konzentirerteren Lsgg. erfolgte die Korrektion nach den oben angegebenen Beobachtungen. Untersucht wurde das Verhalten von H_2SO_4 (99, 8,9, 1,0 und 0,05%), HNO_3 (65, 5,9, 0,6 und 0,06%), HCl (37,2, 18,0, 3,6 und 0,36%), HBr (48, 28, 8 0,8%), HF (36, 18, 0,7 und 0,036%), HJ (9 und 0,18%), $C_2H_2O_4$ (7, 0,7 und 0,1%) und $C_2H_4O_2$ (100, 6, 0,6 u. 0,06%) gegen Kalilauge, Natronlauge und NH_3 in den oben angegebenen Konzentrationen. Alle Basen werden im Kontakt mit Säuren negativ, die Säuren positiv mit Ausnahme der Essigsäure, die gegen NH_3 schwach negativ wird. Die Konzentration ist auf die Potentialdifferenz zwischen Säuren und Basen von weit gröfserem Einfluſs als auf die zwischen Metallen und Flüssigkeiten; kombiniert man eine bestimmte Säure mit verschieden konz. Lsgg. derselben Base, so wächst die Potentialdifferenz mit zunehmender Konzentration der Base sehr bedeutend. Kombiniert man eine bestimmte Base mit verschieden konz. Lsgg. einer

Säure, so wächst die Potentialdifferenz zuweilen ebenfalls beständig mit der Konzentration (HCl, HFl, $C_2H_4O_2$) zeigt in anderen Fällen (H_2SO_4, HNO_3, HBr, $H_2C_2O_4$) aber bei einer mittleren Verdünung der Säure ein deutliches Maximum. (MCh. **13**. 851—71. [13/10.* 92.].) BODLÄNDER.

J. W. Mallet, *Jean Servais Stas und die Bestimmungen der relativen Massen der Atome der chemischen Elemente.* In der bei der ersten Wiederkehr des Todestages von STAS in der englischen chemischen Gesellschaft abgehaltenen Festsitzung wurde die ausführliche Abhandlung des Vfs. vorgelesen. Dieselbe giebt biographische Daten, eine Darlegung des Standes der Unterss. über die Atomgewichte beim Beginn von STAS Arbeiten und eine Zusammenstellung der Fragen, welche STAS zu beantworten unternahm. Diese Fragen bezogen sich darauf, ob die Masse eines Atoms eine absolut unveränderliche Gröfse sei, ob die Atomgewichte der Elemente Multipla des Atomgewichtes von Wasserstoff seien, ob die Elemente durchaus unveränderlich seien, u. ob namentlich bei höheren Temperaturen gewisse Elemente in andere zerfielen. Die allgemeinen Methoden von STAS werden besprochen, und die Titel seiner, sowie der Arbeiten anderer Autoren über Atomgewichte werden mitgeteilt. Für zukünftige Untersuchungen sind die Aufgaben gestellt, die Untersuchungen von STAS zu kontrollieren, die Atomgewichte aller Elemente genau festzustellen, namentlich von gewissen Elementen wie Tellur, Kobalt, Quecksilber die Stellung im System genauer zu ermitteln, die Atomgewichte solcher Elemente, bei denen sich, wie beim Eisen die bisherige Feststellung nur auf eine Rk. gründet, durch das Studium anderer Rkk. genauer festzustellen, direkt die Atomgewichte der Halogene mit dem des Wasserstoffes zu vergleichen, ohne auf das Atomgewicht des Sauerstoffes Bezug zu nehmen, die Unsicherheit in betreff der Elemente der Yttrium- und der Didymgruppe aufzuklären, das Gesetz der multiplen Proportionen durch ebenso scharfe Bestimmungen, wie die von STAS angewandten zu prüfen, die Ursache der grofsen Annäherung der Atomgewichte vieler Elemente an ganze Zahlen aufzuklären und das periodische System durch Betrachtung der genauen Atomgewichte anstatt der angenäherten weiter auszubauen. Die Methoden, welche bei der Bestimmung der Atomgewichte anzuwenden sind, werden unter folgenden Überschriften diskutiert: Auswahl der Methoden, Anwendung reinen Materials, Vorsicht vor zufälligen Fehlern, richtige Auswahl der Menge des Materials, Vorsichtsmafsregeln bei den einzelnen Operationen, namentlich den Wägungen u. Messungen, Berechnung der Resultate. Der Vf. regt die Frage an, ob nicht durch ein besonderes Institut u. eine besondere Korporation die Atomgewichtsbestimmungen besser ausgeführt werden können, als durch einzelne Forscher. Die Atomgewichte sollten immer nur auf Wasserstoff als Einheit bezogen werden.

In der Diskussion macht DEWAR darauf aufmerksam, dafs die Frage nach der Ursache, weshalb bei einer grofsen Anzahl von Elementen die Atomgewichte sich gerade nach den neuesten Bestimmungen sehr ganzen Zahlen nähern, während bei anderen dies nicht der Fall sei, einer genaueren Untersuchung würdig sei. Aus dem bestbegründeten, von STAS aus der Analyse des Silbertnitrats abgeleiteten Werte für das Atomgewicht des Stickstoffes 14,045, den STAS allerdings später zu Gunsten des Wertes 14,055 fallen liefs, u. dem genau ermittelten Wert 18,076 für die Ammoniumgruppe folgt für H bezogen auf O = 16 und Ag = 107,9 der Wert 1,0077, d. h. für *Sauerstoff* bezogen auf H = 1 der Wert 15,88. Dieser Wert liegt sehr nahe dem von DITTMAR, RAYLEIGH u. a. ermittelten Wert O = 15,87. Die Bestimmungen der D. von Stickstoff u. Sauerstoff ergeben nach LEDUC die Zahlen 13,99 für N und 15,9 für O anstatt 13,93, u. 15,87 und dies läfst sich dadurch erklären, dafs O und N bei gewöhnlicher Temperatur ihrer kritischen Temperatur näher sind als Wasserstoff und deshalb etwas dichter als dieser. Einer Aufklärung bedarf es auch, weshalb

DITTMAR, der für Natrium einen Wert fand, der dem von STAS ermittelten gleich ist, für *Lithium* aus der Untersuchung des Lithiumcarbonats das Atomgewicht 6,86 ermittelte, während STAS 7,02 erhielt. Ein noch gröfserer Unterschied zwischen einzelnen Bestimmungen waltet beim *Kadmium* ob. Für diese und andere Elemente sind die Ursachen der Differenzen festzustellen. SCOTT hat in Untersuchungen, die er gemeinsam mit Lord RAYLEIGH angestellt hat, und bei welchen Wasserstoff aus Natrium und Wasserdampf hergestellt und durch Kondensation in Palladium gereinigt war, während Sauerstoff aus Silberoxyd hergestellt wurde, das *Verbindungsverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff* zu 1 : 2,00245 ermittelt. Die beiden Gase waren absolut rein. — BAILEY macht auf die Fehlerquelle aufmerksam, die daraus erwachsen könne, dafs Substanzen, die für beständig und nicht flüchtig gelten, bei dem Eindampfen ihrer wss. Lsg. spurenweise zersetzt oder verflüchtigt werden. — DEWAR und CROOKES hielten eine besondere Organisation, der die Bestimmung der Atomgewichte übertragen werden sollte, nicht für wünschenswert. (LChS. [13/12.* 92.]; ChN. **67**. 19—22. 13/1.) BODLÄNDER.

C. E. Linebarger, *Die Dissociation von Salzen in ihre Ionen durch Krystallwasser.* Der Vf. glaubt, dafs die blaue Farbe des Kupfervitriols von Kupferionen herrühre, in die das Sulfat durch das Krystallwasser zerlegt werde. Der Vf. glaubt ferner, dafs krystallwasserhaltige Salze die Elektrizität leiten und zwar bei der Temperatur, in der sie im Krystallwasser schmelzen, im festen Zustande ebenso stark wie im flüssigen. Der Vf. hat aber keinerlei Versuche gemacht, die Richtigkeit seiner Annahmen experimentell zu beweisen. (AmCh. **14**. 604—6. Dezember 1892. Chicago.) BODLÄNDER.

William Ackroyd, *Über den Ursprung der Farbe.* In einer Reihe von Molekülen, die das Radikal *R* enthalten, nimmt die Farbe in der „metachromatischen Skala": — Weifs, blau, grün, gelb, orange, rot, braun, schwarz — vom weifsen zum schwarzen Ende zu, wenn die anderen Bestandteile der Moleküle, die Radikale *R'*, an Gewicht zunehmen. Daraus leitet der Vf. das fernere „Gesetz" ab, dafs die Farbe in der metachromatischen Reihe zunimmt, wenn das Molekularvolum wächst. Dafs Bi_2O_3 mit dem Molekularvolum 56,7 gelb, Bi_2O_5 mit dem Molekularvolum 84,1 braun ist, betrachtet der Vf. zusammen mit ähnlichen Fällen als Beweis seines Gesetzes. Wenn dem Gesetz widersprechend CuO schwarz, Cu_2O rot ist, so soll der Grund der Abweichung darin zu suchen sein, dafs CuO polymer ist. (ChN. **67**. 27. 20/1.) BODLÄNDER.

Potilitzin, *Über den Schmelzpunkt anorganischer Körper und eine neue — die monometrische — Methode der Schmelzpunktsbestimmung.* Vorliegende Abhandlung enthält drei Teile. Im ersten bespricht Vf. eingehend die bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des F. bis 300—350°, unter kritischer Beleuchtung vorhandener Fehlerquellen. Der zweite Teil ist ausschliefslich der Beurteilung der kalorimetrischen Methode CARNELLEY's (JCh. **29**. 489; **33**. 273) gewidmet, deren Unzuverlässigkeit durch Anführung einer Reihe von Beobachtungen u. Vergleichen belegt wird. Im dritten teilt Vf. seine Methode mit, anwendbar für Körper, deren F. nicht höher liegt als 450—460°. Dieselbe enthält eine Anlehnung an die Methode PICCARD's (B. **8**. 687). Ein Glasrohr von etwa 5 mm Durchmesser im Lichten, 50 bis 60 cm Länge, wird an einem Ende zur Kapillare ausgezogen; das andere Ende wird zuerst rechtwinklig, dann, etwa 15 cm vom Knie, U-förmig gebogen, und so ein offenes Manometer gebildet. — Die Kapillare wird durch Eintauchen in das geschmolzene Salz mit dem zu untersuchenden Körper versehen, der dann nach dem Erstarren als 3—4 mm lange Säule dieselbe luftdicht schliefst. Dieses Ende liegt dicht der Kugel des Hauptthermometers an. Zur direkten Erwärmung dient ein Luftbad, gebildet durch eine weite Probierröhre, die in ein Bad von WOOD's Metall

oder eine Legierung von Blei und Zinn (80 : 70) eintaucht. Durch den als oberen Verschluſs dienenden Pfropfen ist die Kapillare samt dem Haupt- und einem Korrektionsthermometer so tief eingeführt, daſs die Kugel des ersteren bis auf etwa 1 cm in die Probierröhre hinabreicht, während sich die Kugel des letzteren in der Mitte zwischen dem Niveau des Metallbades u. der Höhe des Meniskus des Hauptthermometers befindet. Das Manometer wird zum Abschluſs der äuſseren Luft mit etwas Quecksilber gefüllt. Als äuſseres Gefäſs dient ein guſseiserner Tiegel, der dann durch einen weiteren eisernen Mantel von den Einflüssen der äuſseren Luft geschützt wird. Der F. wird durch sofortiges Sinken des Quecksilbers im Manometer bezeichnet und die Temperatur in diesem Moment abgelesen. Die Beobachtungen werden korrigiert nach der REGNAULT'schen Formel: $0{,}000{,}156 \cdot n\,(T-t)$.

Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist an einigen Bestimmungen erwiesen; die unter einander gut übereinstimmenden Zahlenreihen ergaben als Mittel von neun Beobachtungen für Bromsilber als F. 428,60° ± 0,11 (wahrsch. Fehler = ± 0,07°), für Kaliumnitrat F. = 336,0° ± 0,11, 335,97° ± 0,16°. Auch eine Methode zur Bestimmung des F. über 450° ist in ihren Anfängen vom Vf. ausgearbeitet und steht eine diesbezügliche Mitteilung bevor. (Ž. [1.] **24**. 1—23. 9/1. 92. [8/12. 91.] Warschau. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Anorganische Chemie.

Max Rosenfeld, *Zersetzung des Wasserdampfes durch Magnesium.* Vf. empfiehlt, Magnesiumpulver in einem Stück Verbrennungsrohr zu erhitzen. Soll das Mg sich nicht entzünden, wobei die Röhre schlieſslich springt, so muſs der Wasserdampfstrom langsam sein und das Rohr nur fächelnd erwärmt werden. (B. **26**. 59—60. 23/1. [7/1.] Teschen. Staatsrealschule.) WAGNER.

B. Zahorsky, *Über Calciumoxychlorid.* Dasselbe wird dargestellt entweder durch Kochen von konz. $CaCl_2$-Lsg. mit gelöschtem oder noch besser ungelöschtem Kalk oder durch Auflösen von überschüssigem Kalk in konz. Salzs. Wenn man die heiſs filtrierte Lsg. bei 15—20° abkühlen läſst, erhält man feine Nadeln von oft 5 cm Länge. Das aus reinen Materialien bereitete Calciumoxychlorid hat die Zus. $3CaO$, $CaCl_2{,}15H_2O$. Vielleicht ist die GRIMSHAW'sche Konstitutionsformel, $O<\begin{matrix}CaOH\\Ca-Cl\end{matrix}+7H_2O$, richtig, da das Oxychlorid im Vakuum nur 14 Mol. H_2O verliert. Krystalle des frisch dargestellten Salzes sind durchsichtig u. stark lichtbrechend, an der Luft trüben sie sich unter Wasserverlust und Aufnahme von CO_2. W., A., Lagg. von NaCl, KCl, NH_4Cl etc. zersetzen es ebenfalls unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$. wasserfreies Glycerin löst es auch beim Kochen klar, bei Zusatz eines gleichen Vol. W. tritt aber schon bei 40—50° Zers. ein. Löslich ist es ebenfalls in $CaCl_2$-Lsg. Folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit von CaO in W. und $CaCl_2$-Lsg. (100 ccm).

Temp.	Reines Wasser.	$CaCl_2$. 5%.	$CaCl_2$. 10%.	$CaCl_2$. 15%.	$CaCl_2$. 20%.	$CaCl_2$. 24%.	$CaCl_2$. 30%.
20°	0,1374	0,1370	0,1661	0,1993	0,1857	0,1661	0,1630
40°	0,1162	0,1160	0,1419	0,1781	0,2249	0,3020	0,3684
60°	0,1026	0,1020	0,1313	0,1706	0,2204	0,2989	0,3664
80°	0,0845	0,0936	0,1328	0,1736	0,2295	0,3261	0,4122
100°	0,0664	0,0906	0,1389	0,1842	0,2325	0,3710	0,4922

Bei 20% und mehr nimmt die Löslichkeit wieder ab. Trägt man deswegen in solche Lsgg. einen Überschuſs von Kalk ein, so bildet sich mehr Calciumoxychlorid,

als in der Kälte l. ist; die M. wird steinhart. Die Behauptung, daſs bei der Ammoniakdarstellung aus NH_4Cl u. Kalk Oxychlorid neben Chlorammon bestehen könne, ist nach Verss. des Vfs. nicht zutreffend. (ZAnorg. **3**. 34—41.) MUHLERT.

Julius Stoklasa, *Studien über das Monomagnesiumphosphat.* II. (Forts. zu **92**. II. 33.) Die Verb. $MgH_4(PO_4)_2.2H_2O$ verliert bei 100—170° ihre zwei Mol. Krystallwasser, bei 175—205° geht allmählich, viel schwieriger als bei den Monophosphaten des Ca, Sr, Ba, unter Wasserabspaltung die Umwandlung in Pyrophosphat, $MgH_2P_2O_7$, vor sich, über 205° bildet sich Metaphosphat, MgP_2O_6, die Zers. wird aber erst bei 303° beendet. Bemerkenswert sind die Beziehungen, welche bei den Monophosphaten des Mg, Ca, Sr, Ba, zwischen ihren Eigenschaften u. dem Atomgewicht der metallischen Basis obwalten. Mit zunehmendem Atomgewicht: 1. nimmt die Löslichkeit in W. ab (die intramolekulare Anziehungskraft ist von der M. der Elemente abhängig); 2. nimmt die Stabilität der Verb. gegen den Einfluſs der Wärme ab; 3. nimmt die Affinität gegen W. ab.

Alkohol wirkt auf die Lsg. des Monomagnesiumphosphat unters Zers. in Phosphors. und Diphosphat:

$$MgH_4(PO_4)_2.2H_2O + H_2O = MgHPO_4.3H_2O + H_3PO_4.$$

Dies neue Magnesiumdiphosphat kann in das von SCHULTEN (Cr. **100**. 263) durch Einw. von H_3PO_4 auf $MgCO_3$ bei 225° erhaltene von der Zus. $MgHPO_4.H_2O$ übergeführt werden, indem man es bei 205—208° trocknet. (ZAnorg. **3**. 67—75.) MUHLERT.

Gerhard Krüſs, *Einige Bemerkungen über die Untersuchung der seltenen Gadoliniterden, im besonderen über die Äquivalentbestimmung dieser Erden durch Überführung von Oxyd in Sulfat.* Die Reinheit der seltenen Erden ist auf spektralanalytischem Wege oft nicht sicher zu ermitteln, da einerseits bei Unters. der Absorptionsspektren die farblosen Bestandteile der Beobachtung sich entziehen, andererseits bei Unterss. der Emissionsspektren nicht unter allen Umständen die Linien aller Bestandteile sichtbar sind. Zuverlässiger ist die Bestimmung des Äquivalents, und zwar ist hier ohne Bedenken die Methode der Überführung der Oxyde in Sulfat anwendbar, wenn man unter bestimmten Kautelen arbeitet, nämlich die überschüssige Schwefels. in der Weise abraucht, daſs man zuerst auf 200—220°, dann allmählich über 290°, den Punkt des beginnenden Siedens d. Schwefels., hinaus auf ca. 350° erhitzt. Man erhält so neutrale Sulfate frei von Schwefels. wie von basischen Sulfaten. Erst bei ca. 430° tritt weitere Zers. unter beständigem Gewichtsverlust ein.

Vf. führte seine Bestimmungen folgendermaſsen aus. Zunächst wurde aus den schwachsauren Erdlsgg. durch H_2S etwa hineingekommenes Cu oder Pt entfernt, dann durch NH_3 die Erden abgeschieden und durch längeres Waschen von Ca und Mg befreit, in wenig Salpeters. gelöst, längere Zeit erwärmt, nun als Oxalate gefällt, im krystallinischen Zustande filtriert und durch Glühen über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz im Porzellantiegel wieder in Erden übergeführt. Da man beim Zusatz von W. oder verd. HCl zu den geglühten Erden leicht durch Verstäuben Verluste erleidet, lieſs Vf. dieselben sich auf dem Wasserbad durch den hinzutretenden Wasserdampf erst löschen, löste dann in verd. HCl unter Erwärmen, setzte nach vollständiger Lsg. verd. H_2SO_4 in mäſsigem Überschuſs zu und konzentrierte zunächst auf dem Wasserbad, soweit wie möglich. Dann wurde auf einer dicken eisernen Platte allmählich, zuletzt mit Dreibrenner, aber nicht bis zum Glühen der Platte erhitzt. Das noch nicht völlig abgerauchte Sulfat darf man nicht an der Luft stehen lassen, da es sonst unter Anziehung von Feuchtigkeit zu blumenkohlartigen Massen effloresziert, die später schwer auf Gewichtskonstanz zu bringen sind. Zuletzt erhitzt man den Tiegel über einer 3 und 8 cm langen Bunsenflamme, deren Spitze jedoch 8, resp. 3 cm vom Boden des Tiegels entfernt ist. Meist ist dann schon Gewichtskonstanz eingetreten. Bei den letzten Kontrollwägungen soll man die Wage mit

dem zuletzt gefundenen Gewicht belasten, ehe man den Tiegel aus dem P_2O_5-Exsiccator herausnimmt. 0,2—0,5 g Oxyd genügen zur Bestimmung, die am besten in guten Porzellantiegeln ausgeführt wird.

Im Anschluſs hieran giebt Vf. eine von A. Loose zusammengestellte Übersicht über die gebräuchlichsten Methoden zur Trennung der Oxyde aus der Cer- u. Ytter-Gruppe. (ZAnorg. **3**. 44—59. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch. München.) Muhlert.

Gerhard Krüſs, *Elektrolyse von Lösungen seltener Erden I.* Erdchloridlsgg. entwickeln bei der Elektrolyse, wie die Lsg. eines Hydroxydes in verd. HCl, an den Elektroden (Cl_2) und (H_2) und lassen infolge des Verlustes an HCl allmählich Hydroxyd fallen. Hierbei scheiden sich zunächst die schwächer basischen Bestandteile ab, und dürfte diese Methode nach vorläufigen Verss. des Vfs. bei der Trennung der Erden Dienste leisten. — Die durch Abdampfen auf dem Wasserbade möglichst neutral gemachte Lsg. von ca. $1^1/_2$% wird in ein groſses Becherglas gegeben, welches als negative Elektrode ein cylinderförmig gerolltes Kupferdrahtnetz, als positive die Kohle eines Bunsenelementes, durch Glasstäbe vor der Berührung mit dem Kupfernetz geschützt, enthielt. Eine unreine Yttererde (R^{III} = 97,7) wurde so durch fraktionierte Elektrolyse in Anteile zerlegt von R^{III} = (107,39 etc.), 107,39, 93,5, 105,23, 107,7, 137,31. (ZAnorg. **3**. 60—62. München.) Muhlert.

E. A. Schneider, *Über das Verhalten der Kolloïde in organischen Lösungsmitteln (Organosole) bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels.* Angeregt durch die Verss. Spring's über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur (**92**. I. 875) hat Vf. das Verhalten der Lsg. des *Silbers* in Äthylalkohol (Organosol) bei der kritischen Temperatur derselben geprüft. Das Organosol, erhalten durch 12tägige Dialyse von reinem Hydrosol in absol. A., war weinrot, nicht chlorophyllgrün, wie bei der ersten Darst. (**92**. I. 775. 881). Es wurde in halbgefüllten Röhrchen eingeschmolzen und im Dampfe von siedendem Amylbenzoat (250—255°), also etwa 20° über der kritischen Temperatur des Alkohols, erhitzt. Das Silber ballte sich zu einer rötlich braunen Masse zusammen, die beim Erkalten nicht wieder in Lösung ging, aber in Wasser sich sehr leicht mit roter, bald in ein schmutziges Gelbgrün übergehenden Farbe löste. (ZAnorg. **3**. 78—79.) Muhlert.

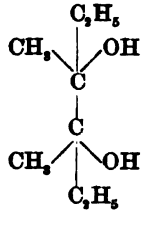
G. Lunge, *Über die Formel des Chlorkalks.* Vf. kritisiert die Abhandlung von Mijers (**92**. II. 702) über denselben Gegenstand. Mijers hatte daraus, daſs die beim Erhitzen der Lunge'schen bleichenden Substanz auftretende Dissociation beim Erkalten nicht wieder zurückgeht (vgl. folgendes Ref. D. Ref.), wie dies bei gewöhnl. Chlorkalk stattfindet, geschlossen, daſs beide nicht identisch seien. Nach Vf. läſst sich dies leicht daraus erklären, daſs Chlorkalk infolge seiner Bereitungsweise immer überschüss. Kalk enthält, der beim Erkalten das frei gewordene Chlor leicht wieder aufnimmt, während bei der aus $Ca(OH)_2$ u. Cl_2O bereiteten Lunge'schen Substanz dieser Überschuſs an Kalk fehlt. Auch hat Lunge schon darauf hingewiesen, daſs in seiner Substanz das Cl—Ca—CdCl jedenfalls mit Hydratwasser verbunden ist. Die Mijer'sche Formel fällt also mit der seinigen zusammen. (ZAnorg. **2**. 311—14.) Muhlert.

Th. Poleck und **Bruno Grützner**, *Über eine krystallisierte Eisenwolframlegierung.* Sie war elektrolytisch in nicht näher bekannter Weise aus bestem, böhmischem Wolframit erhalten, krystallisiert jedenfalls hexagonal, hat beinahe Korundhärte u. wurde durch mehrfaches Schmelzen mit 10 Tln. Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, nachdem sie vorher im Pt-Tiegel geglüht war. Beim Auslaugen der Schmelze blieb Eisenoxyd zurück, aus der Lösung wurde Wo als Mercurowolframat gefällt. Die wenigen isolierten Krystalle gaben 13,07% Fe, 86,40% Wo entsprechend $FeWo_2$; die krystallinische Hauptmasse 78,73% Wo, 15,94% Fe, 5,03% C entsprechend $Wo_3Fe_3C_2$. D. der Hauptmasse ist 12,92—13,04. (B. **26**. 35—38. 23/1. [31/12. 92.] Breslau. Pharm. Inst.) Wagner.

Organische Chemie.

Iwan Kondakow, *Zur Frage über die Zusammensetzung des käuflichen Amylens.* Das käufliche *Amylen* besteht aus einem in Schwefels. l. u. einem unl. Teil. Ersterer enthält *Trimethyläthylen* und etwas *asymmetrisches Methyläthylen.* Über den Bestand des unlösl. Teiles gehen die Meinungen auseinander, weshalb Vf. eine erneute Unters. vornahm. Ausgehend vom Amylalkohol, stellt Vf. die Halogenderivate desselben dar, von welchen zum Amylen übergehend er nachweist, daſs in demselben kein Propyläthylen enthalten ist. Das bei 10° mit Schwefels. behandelte Amylen enthält auſser *Isopentan* noch *symmetrisches Methyläthyläthylen* und *Isopropyläthylen* mit geringer Beimengung von *Trimethyläthylen* und *asymmetrischem Methyläthyläthylen.* (Ž. [1.] **24**. 92—113. 6/2. [9/1.] 92.) WIHTOL.

N. Selinsky und **S. Krapiwin**, *Methyläthylpinakon.* Durch Reduktion von Methyläthylketon gewinnen Vff. zwei Körper von gleicher Zus., deren einer Krystalle (F. 49,50°), der andere einen öligen Sirup bildet. Vff. halten es für wahrscheinlich, daſs letzterer ein stereoisomerer ist, dessen Existenz durch die beiden asymmetrischen C-Atome in nebenstehender Formel ermöglicht wird. Dieses als vorläufige Mitteilung, deren Ergänzung vom Vf. in Aussicht gestellt wird. (Ž. [1.] **24**. 24—26. 9/1.* 92. [5/12. 91.] Odessa. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.



Diodor Kurbatow, *Vorkommen der Leinölsäure in einigen tierischen Fetten.* Durch Oxydation der betr. frischen Fettsäuren mit alkalischer Lsg. von Chamäleon wurde eine Oxysäure erhalten; die bei der Analyse derselben, sowie des Na- und Ag-Salzes gefundenen Zahlen, sowie die Bestimm. des Molekulargewichtes lieſsen sie als *Tetraoxystearins.* ($C_{18}H_{36}O_6$), erkennen, welche ein Oxydationsprodukt der Leinölsäure, ($C_{18}H_{32}O_2$), bildet. Untersucht wurde das Fett des weiſsen und grauen Hasen, des Kaspiseehunds, des Wels und des Stör. (Ž. [1.] **24**. 16—31. 9/1. 92. [2/11. 91.] Kasan. Lab. des Prof. SAYTZEFF.) WIHTOL.

T. Purdie und **W. Marshall**, *Die Zerlegung von Methoxybernsteinsäure in ihre optisch aktiven Komponenten.* Die aus Fumarsäure durch Addition der Elemente des Methylalkohols dargestellte *inaktive Methoxybernsteinsäure* kann mit Hilfe des sauren Cinchoninsalzes in optisch aktive Komponenten zerlegt werden, da das Salz der rechtsdrehenden Säure weniger in W. l. ist und leichter krystallisiert als das der linksdrehenden Säure. Die hierdurch bewirkte Abscheidung der aktiven Säuren war indessen nur eine teilweise, da die nach Überführung der Cinchoninsalze in Metallsalze erhaltenen Produkte Gemische von aktivem mit mehr oder weniger inaktivem Salz waren. Die Trennung des inaktiven Salzes von dem aktiven erfolgte mit Hilfe des Calcium- und des sauren Kaliumsalzes, da die Salze der aktiven Säuren leichter l. waren als die der inaktiven Säure. Werden Lagg. der sauren Kaliumsalze der entgegengesetzt drehenden Säuren gemischt, so fällt sofort das saure Kaliumsalz der inaktiven Säure aus. Die vollkommene Trennung der aktiven Säure von der inaktiven kann auch durch fraktionierte Fällung oder Krystallisation der Cinchoninsalze vorgenommen werden.

Das Drehungsvermögen der aktiven Säuren in 5—10%igen wss. Lagg. beträgt etwa 33°. Die aktiven Säuren schm. bei 88—90°, die inaktive bei 108°. Das Drehungsvermögen der neutralen Ammonium- und Kaliumsalze hat dasselbe Zeichen, aber einen geringeren Wert als das der Säuren und ist von der Konzentration nicht

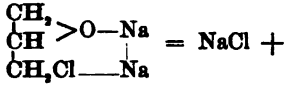
abhängig. Das Drehungsvermögen der Calcium- und Bariumsalze hat entgegengesetztes Vorzeichen wie die Säuren und verändert sich schnell bei abnehmender Konzentration; bei dem Bariumsalze wird sogar bei sehr grofser Verdünnung das Vorzeichen der Drehung verändert. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 35—36. 20/1.) BODLÄNDER.

T. Purdie und **I. Wallace Walker**, *Optisch aktive Äthoxybernsteinsäure.* Sät man Sporen von Penicillium glaucum in eine mit Nährsalzen versetzte Lsg. des inaktiven Ammoniumsalzes der inaktiven Äthoxybernsteinsäure, die durch Addition der Elemente des Äthylalkohols zu Fumarsäure entsteht, so findet eine reichliche Mycelbildung statt, durch welche die linksdrehende Komponente der inaktiven Säure verzehrt wird, die rechtsdrehende unverändert bleibt. Das Drehungsvermögen derselben ist in 5—10%iger Lsg. 33°, F. 76—80°, F. der inaktiven Säure 86°. Das aktive saure Ammonsalz krystallisiert mit 1, das inaktive mit $^1/_2$ Mol. W. Auch mit Hilfe der Cinchonidinsalze kann die inaktive Säure in die aktiven Komponenten zerlegt werden, da das Salz der rechtsdrehenden Säure weniger l. in W. ist als das entgegengesetztdrehende isomere Salz. Es wurden hierdurch zwei entgegengesetztdrehende Salze erhalten, aber nicht im Zustande völliger Reinheit. In den optischen Eigenschaften findet völlige Analogie zwischen den Salzen der rechtsdrehenden Äthoxy- und Methoxybernsteinsäure statt. (Vgl. das vorstehende Referat.) Die Äthoxysuccinate sind aber stärker rechts-, resp. schwächer linksdrehend als die entsprechenden Methoxysuccinate. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 36. 20/1.) BODLÄNDER.

Bewad, *Über die Ester der salpetrigen Säure.* Nach V. MEYER entstehen die Isomeren der bei der Rk. zwischen Alkyljodid u. $AgNO_2$ sich bildenden Nitroprodd., die Salpetrigsäureester, durch vorheriges Abspalten eines Alkyls und Hinzutreten von HNO_2 zu demselben. KISSEL, der solche Ester durch Einw. von salpetriger Säure auf die A. erhielt, glaubt sie nicht mit den von V. MEYER dargestellten identisch, indem jene nur Isomere seien. Vf. zeigt, dafs dieselben wohl Salpetrigsäureester sind. Der Ester des *Isopropylalkohols* (K_{754}. 39—39,5°) zerfiel beim Verseifen in Isopropylalkohol u. salpetrige Säure. Beim Verseifen mit NaOH in alkoh. Lsg. wurden erhalten $NaNO_2$ u. *Isopropyläthyläther*. Die Rk. mit $CuSO_4$, $FeCl_2$, $AgNO_2$ kommt nicht, wie KISSEL angiebt, den Isomeren der Nitrokörper, sondern dem hierbei erhaltenen $NaNO_2$ zu. Der bei der Rk. von C_2H_5J auf $AgNO_2$ erhaltene Äthylester sd. bei 16,5 bis 18° bei 742 mm. Da bei der Einw. von CH_3J auf $AgNO_2$ auch der Methylester entsteht u. bei der Rk. des Normalpropylalkohols auf $AgNO_2$ der Propylester (K. 50°), nicht der Isopropylester, kann die Annahme V. MEYER's betreffs der Bildung besprochener Ester nicht wohl richtig sein, und ist die Entstehung desselben durch Tautomerie der salpetrigen Säure — HO.NO und HNO_2 — zu erklären. (Z. [1.] **24**. 125—27. 6/2.* [9/1.] 92.) WIHTOL.

Kischner, *Wirkung von Natrium auf Epichlorhydrin.* Vor 20 Jahren glaubten HÜBNER und MÜLLER (A. **159**. 184), bei der Einw. von met. Na auf *Epichlorhydrin* in äth. Lsg. einen Körper von der Formel $C_6H_{12}O_2$ erhalten zu haben; die Richtigkeit dieser Resultate wurde durch Arbeiten von CLAUS (B. **10**. 516) und HANRIOT (BPar. **32**. 552) in Frage gestellt, worauf schliefslich BIGOT (An. **23**. 441) beiderseitige Angaben verwarf. Vf. untersuchte daher diese Rk. noch einmal. Epichlorhydrin wurde tropfenweise zu in Ä. verteiltem Na hinzugefügt, bei gleichzeitiger Kühlung des Kolbens durch Eiswasser. Auf 2 Mol. Epichlorhydrin kamen 3 Mol. Na, um überschüssiges Cl zu binden. Starkes Schütteln erforderlich. Es scheidet sich eine gelbe Masse — Gemenge von NaCl und dem betr. Natriumderivat — aus. Der Kolben wird 12 Stunden stehen gelassen, dann durch vorsichtigen Zusatz von w. W. oder verd. A. das überschüssige Na oxydiert, schliefslich viel W. zugefügt und mit H_2SO_4 angesäuert. Die überstehende äth. Schicht wird gewaschen und über wasser-

freiem Natriumsulfat und etwas geschm. Pottasche getrocknet. 100 g Epichlorhydrin gaben etwa 40 g eines Öles, in dem keine Spur von Chlor nachweisbar war. Beim Fraktionieren ging zuerst Allylalkohol in bedeutender Menge über; dann stieg die Temperatur auf 200—230°, worauf sich ein Produkt ausschied, das bei 225—227° sd. D^0. 0,9972, $D^{15.5}$. 0,9835, K. 225°. Die Analysenresultate sowie die Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT führte zur empirischen Formel $C_9H_{16}O_3$. Scharf charakterisiert als ungesättigter KW-stoff. Mit Brom energische Vereinigung, deren Produkt ein schwach gefärbtes Öl. Mit HJ (D. 1,96) auf 100° erwärmt, entstand Isopropyljodid (2-Jodpropan); bei der Einw. von met. Na, besonders beim Erwärmen, Ausscheidung von H; bei der Einw. von Chloracetyl in Chloroformlsg. beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurde unter Abscheidung von HCl ein bei 240—244° sd. Körper, $C_9H_{15}O_3(C_2H_3O)$, D^{20}. 0,9996 der Essigsäureester, erhalten. Das erste Produkt der Einw. von Na auf Epichlorhydrin ist also Allylalkohol:



Analog der von REBOUL beobachteten Rk., nach welcher Natriumäthylat mit Epichlorhydrin Glycerindiäthyläther liefert, ließ sich hier a priori als Endprod. *Glycerindiallyläther* erwarten:

$$C_3H_5OCl + 2C_3H_5ONa = C_3H_5(OC_3H_5)_2.ONa + NaCl.$$

Diese Annahme wurde durch einen diesbezüglichen Vers. bestätigt, indem das neben NaCl erhaltene Produkt (K. 224—228°, D^0. 0,9978, D^{18}. 0,9824) mit obigem identisch war; der hiervon erhaltene Essigsäureester (D^{20}. 1,0045) sd. bei 240—243°. — Bei längerem Stehen im verschlossenen Gefäls polymerisierte sich der Ä., und wurde das Molekulargewicht doppelt so groß gefunden. (Ž. [1.] **24**. 31—39. 9/1.* 92. [8/12. 91.] Moskau. Lab. des Prof. MARKOWNIKOFF.) WIHTOL.

Emil Fischer, *Über den Amidoacetaldehyd (Äthanalamin)*. Die Verbindung läßt sich aus Amidoacetal durch Verseifung gewinnen, wenn man 3 Tle. mit 1 Tl. W. verdünnt, abkühlt und tropfenweise in 18 Tle. stark gekühlte Salzsäure (1,19) einträgt. Man läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so lange noch eine Probe die 16fache Menge FEHLING'sche Lsg. vollständig reduziert, und verdampft im Vakuum unterhalb 40°. Man erhält so das zerfließliche Chlorhydrat als Gummi und entsprechend das Bromhydrat durch BrH von D. 1,49. Analysiert wurde das Platindoppelsalz, $(NH_2.CH_2CHO)_2.H_2PtCl_6$, das mit 2 Mol. Äthyl- oder Methylalkohol krystallisiert. Isoliert konnte der Amidoaldehyd noch nicht werden. Brom bildet aus dem Chlorhydrat Amidoessigsäure (10% Ausbeute), Phenylhydrazinhydrat bildet *Glyoxalphenylosazon*, F. 179°: monoklin, 0,8638 : 1 : 1,9029, $\beta = 72° 36' 37''$. Nach der *Genfer Nomenklatur*, deren Übersichtlichkeit aus der Tabelle hervorgeht, heißt der Amidoaldehyd Äthanalamin.

$CH_2.OH$	CHO	$CH_2.NH_2$	$COOH$	$CH_2.OH$
$CH_2.OH$	CHO	$CH_2.NH_2$	$COOH$	CHO
Äthandiol	Äthandial	Äthandiamin	Äthandisäure	Äthanolal.

CHO	$CH_2.NH_2$
$CH_2.NH_2$	$COOH$
Äthanolamin	Äthanaminsäure.

$COOH$	$CH_2.NH_2$	$COOH$
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	CHO
Äthanolsäure	Äthanolamin	Äthanalsäure.

(B. **26**. 92—98. 23/1. [9.1.] Berlin. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. Marckwald und **Al. Ellinger**, *Über ein Derivat des Amidoacetals*. Die wss. alkoh. Lsg. giebt mit Benzolsulfochlorid ein Öl, das offenbar Benzolsulfoamido-

acetal, $C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, ist. Beim Verseifen mit konz. HCl wird A. abgespalten, statt Benzolsulfoamidoaldehyd entsteht aber ein aus 2 Mol. bestehendes Kondensationsprod., F. 163°, zweifellos Dibenzolsulfoaldin:

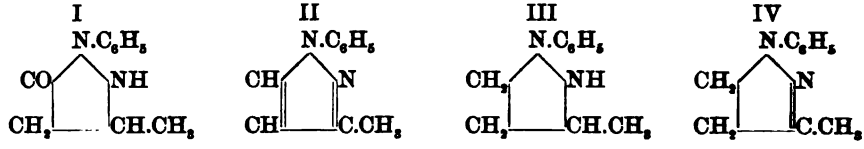
$$C_6H_5.SO_2.N<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>N.SO_2.C_6H_5,$$

das beim Hydrieren durch Na und A. unter gleichzeitiger Verseifung in *Diäthylendiamin (Piperazin)*, übergeht. (B. **26**. 98—100. 23/1. [9/1.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Schulze, *Über die Konstitution des Leucins.* II. (vergl. **91**. I. 820). Vf. hat die früher beschriebene Oxysäure nochmals gereinigt und findet nun F. 54,5°, also gleichen F., wie ERLENMEYER und SIGL etc. für ihre Oxycapronsäure. Die synthetische α-Amidoisobutylessigsäure wurde nochmals mit Penicillium glaucum behandelt und dabei $[\alpha]_D = -17°$ gefunden, ferner ebenso aus Gärungscapronsäure dargestellte α-Amidosäure, wobei $[\alpha]_D$ in drei Versuchen zu —26,0—26,5° nur —22,1° gefunden wurde. Diese Säure ist also verschieden von der aus inaktiver Leucin- und aus α-Amidoisobutylessigsäure erhaltenen isomeren. (B. **26**. 56—57. 23/1. [5/1.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

L. Knorr, *Notiz über die Pyrazolinreaktion.* Löst man eine Spur eines vom Phenylhydrazin abstammenden Pyrazolins in konz. H_2SO_4 und fügt einen Tropfen $NaNO_2$- oder $Na_2Cr_2O_7$-Lsg. zu, so entsteht eine fuchsinrote bis blaue Färbung. Auch Pyrazole können so erkannt werden, wenn man sie im Reagensglas in A. löst, kocht und ein Stückchen Na einbringt, dann den A. verjagt, die Pyrazolinbase ausäthert und prüft. Die Rk. wird gezeigt: 1. von *1-Phenylpyrazolin*, 2. ausnahmsweise von *Pyrazolonen*, z. B. 1-Phenyl-3-4-trimethylpyrazolon, nicht von Antipyrin, 3. nie von Hydrazinabkömmlingen, auch wenn sie im Pyrazolkern durch Phenyl substituiert sind. — Die Pyrazolinfarbstoffe erscheinen als Salze von Basen, die aus zwei Pyrazolinresten bestehen. (B. **26**. 100—3. 23/1. [2/1.] Jena. Univ.-Lab.) WAGNER.

L. Knorr und **P. Duden**, *Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen* (II). Aus Krotonsäure u. Phenylhydrazin entsteht (**92**. I. 743) *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon*, I, und geht durch PS_5 in das bekannte *1-Phenyl-3-methylpyrazol*, II, über. Aufser dem früher beschriebenen Methylderivat wurde dargestellt das *Acetylpyrazolidon*, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, Nädelchen aus Wasser, F. 126°; das *Benzoylpyrazolidon*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, Blättchen aus A. oder verd. Eg., F. 162°, u. das *Nitrosamin*, $C_{10}H_{11}N_3O_2$,



hellgelbe Nädelchen aus Eg., F. 54—55°. Durch A. u. Na wird es zu dem sehr unbeständigen *Phenylmethylpyrazolidin*, III, reduziert, aus dem durch Oxydation *Phenylmethylpyrazolin*, IV, entsteht, $C_{10}H_{12}N_2$, Nädelchen, F. 72—74°. — Isokrotonsäure giebt mit Phenylhydrazin dasselbe Phenylmethylpyrazolidon wie feste Krotonsäure, aber mit geringerer Ausbeute. — *1-Phenyl-2-3-dimethyl-5-pyrazolidon* (Hydroantipyrin) liefert ein Jodmethylat. (B. **26**. 103—9. 23/1. [2/1.] Jena. Univ.-Lab.) WAGNER.

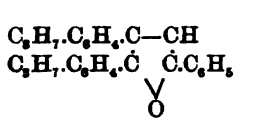
L. Knorr und **P. Duden**, *Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen* (III). Früher (**87**. 719) wurde eine bei der Destillation von Zimmtsäurehydrazid entstehende Verb. als *1-5-Diphenyl-3-pyrazolon* beschrieben. Erhitzt man die Base mit 2 Tln. PS_5, so wird der O eliminiert, u. 1-5-Diphenylpyrazol entsteht.

Dargestellt wurde noch *1-5-Diphenyl-2-methyl-3-pyrazolon*, $C_{16}H_{14}N_2O$, Blättchen aus W., F. 139°. (B. **26**. 109—11. 23/1. [2/1.] Jena. Univ.-Lab.) WAGNER.

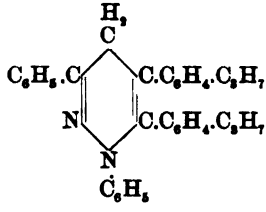
R. W. Bauer, *Über eine aus Birnenpektin entstehende Glucose.* 5 g Birnenrohpektin (in alkoh. unl. Teil des Zellsaftes reifer Herbstbirnen), entsprechend 4,431 g Trockensubstanz wurden mit 2%iger Schwefelsäure gekocht; die filtrierte Inversion polarisierte im SOLEIL-VENTZKE-SCHEIBLER'schen Polarisationsapparat bei 1 dm +12°, bei 2 dm +24°, zeigte also die Existenz stark rechtsdrehender Kohlehydrate an. Mit Ätzbaryt alkal. gemacht, mit Schwefelsäure neutralisiert, mit Schlemmkreide die organischen Säuren gebunden und zur Sirupskonsistenz eingedampft, ergab die alkoh. Extraktion eine +2° polarisierende, 0,5955 g Trockensubstanz enthaltende Lsg. Diese Trockensubstanz in 51 ccm W. gelöst, wurde mit 2½ ccm einer Lsg. von Phenylhydrazin in Essigsäure eine Stunde im Sieden erhalten (vgl. MAQUENNE Cr. 1891, 112, 799), wobei 0,006 g orangerotes Osazon vom F. 195° als Nd. erhalten wurden. Das Osazon bildete mikroskopische Nadeln, sternförmig gruppiert, unter gekreuzten Nicols pleochroïtisch, in Eisessig gelöst schwach rechtsdrehend, in wss. Lsg. ebenfalls rechtsdrehend. Durch die Bildung dieses Osazons, das erst bei Verzuckerung größerer Mengen Zellsaftpektin identifiziert werden kann, dürfte für die Kohlehydratnatur des Birnenspektins eine neue Stütze gebracht sein. (Orig. Leipzig 24. Jan. 1893.) BAUER.

Alexander Smith, *Über Kondensation mittels Cyankalium.* Vf. hat sich schon seit drei Jahren mit diesen Rkk. beschäftigt (vergl. CHALANEY und KNOEVENAGEL **92**. I. 439) und schon **90**. II. 241 über die Bildung von *Desylacetophenon*, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$, aus Benzoin und Acetophenon bei Ggw. von KCN berichtet. Weiter wurde kondensiert Cuminoin mit Acetophenon zu *Phenacyldesoxycuminoin*, $C_3H_7.C_6H_4.CO.CH(C_6H_4.C_3H_7).CH_2.CO.C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 145°. Die Verb. giebt mit konz. H_2SO_4 *α-β-Dicumyl-α'-phenylfurfuran*, I, $C_{28}H_{28}O$, Tafeln aus verd. A., F. 85°, und mit Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. ein Hydrazon, $C_{34}H_{34}N_2$, Nadeln aus A., F. 162—163°, das als o-Diazin II, betrachtet werden kann, möglicherweise liegt aber ein Pyrrolderivat, III, vor.

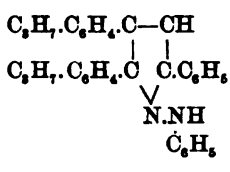
I



II

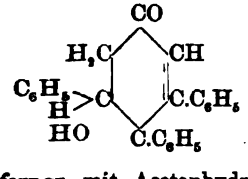


III



Mandelsäureester war nicht mit Acetophenon zu vereinigen, überhaupt scheinen Säureester unbrauchbar, weil sie verseift werden. (B. **26**. 60—65. 23/1. [7/1.] Crawfordsville. Ind. Lab. des Wabash-College.) WAGNER.

Alexander Smith, *Über die Kondensation von Aceton mit Benzoin mittels Cyankalium.* Man erhält eine Verb. $C_{24}H_{20}O_2$, Nadeln aus Eg., F. 248°, die als *Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol* aufzufassen ist und von JAPP und RASCHEN (JCh. **67**. 783) aus Aceton, Benzoin und alkohol. KHO erhalten ist. Sie liefert ein Oxim, $C_{24}H_{21}O_2N$, Nadeln aus A., F. 233—234°, und ein Hydrazon, $C_{30}H_{26}N_2O$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 197°,



ferner mit Acetanhydrid und etwas $ZnCl_2$ *Acetyltriphenylphenol*, $C_{26}H_{20}O_2$, Nadeln aus Eg., F. 189°, das zu *Triphenylphenol*, $C_{24}H_{18}O$, verseift wird, Nadeln aus Eg.

F. 226°. Vf. nimmt an, daſs aus Aceton u. Benzaldehyd durch Aufspalt. von Benzil zunächst $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_5$ entsteht, hieraus mit Benzoin die Verb. $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)H.CH_2.CO.CH:CH.C_6H_5$, welche sich unter Ringschlieſsung zu vorstehender Formel umlagert. Hierfür spricht die Bild. der Verb. auch aus Benzoin u. Benzalaceton mittels Cyankaliums. Merkwürdigerweise entsteht die Verbindung auch aus Benzoin und Mesityloxyd. (B. **26**. 65—71. 23/1. [7/1.] Crawfordsville. Ind. Lab. des Wabash-College.) WAGNER.

Gerald T. Moody, *Studien über molekulare Umlagerung II. o-Xylolsulfonsäuren.* (Vgl. **88**. 1081.) Es sollte untersucht werden, ob 1 : 2 : 3-o-Xylolsulfonsäure beim Erhitzen in die 1 : 2 : 4-Isomere umgewandelt wird. Zur Darst. der 1 : 2 : 3-Säure wurde o-Xylol durch Behandlung mit zwei Molekülen Brom in ein Gemisch des flüssigen und festen Dibrom-o-xylols verwandelt; das letztere, F. 88° von der Konstitution $2CH_3 : 2Br = 1 : 2 : 4 : 5$, wurde durch vorsichtige Erwärmung im Wasserbade mit etwa der zehnfachen Menge 15%iger Anhydroschwefelsäure und längere Digestion bei 75° sulfoniert. Das dibrom-o-xylolsulfonsaure Natrium, $C_6HBr_2(CH_3)_2SO_3Na + 1^1/_2H_2O$, krystallisiert in kleinen Tafeln und wird leicht beim Kochen mit Zinkstaub u. Natronlauge zu 1 : 2 : 3-o-xylolsufonsaurem Natrium reduziert. Letzteres krystallisiert in schönen, langen dünnen Blättchen mit 1 Mol. W. und effloresciert an der Luft nicht. Das Sulfochlorid bildet Säulen vom F. 47°, das Sulfonamid Nadeln vom F. 167°.

Das Sulfochlorid wurde durch Erwärmen mit der vierfachen Menge W. im geschlossenen Rohr im Xyloldampfe in die Sulfonsäure verwandelt und die Lsg. vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Die so erhaltene krystallinische Säure blieb, mehrere Tage im offenen Gefäſse aufbewahrt, unverändert und gab auch nach dieser Zeit das bei 167° schm. Sulfonamid. Als die Säure zwei Stunden in einem Strom trockner Luft im Ölbade auf 115—120° erwärmt wurde, wurde sie grau und gab ein bei 144° schm. Sulfonamid, war also vollständig in die 1 : 2 : 4-Säure umgewandelt worden. Eine Wiederholung des Versuchs ergab dasselbe. In beiden Fällen hatte sich nur eine geringe Spur H_2SO_4 gebildet. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 34. 20/1.) BODLÄNDER.

Gerald T. Moody, *Studien über molekulare Umlagerung III. Phenetolsulfosäuren*, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_3H$. Gegen des Vfs. Feststellung (**92**. II. 41), daſs bei der Einw. von H_2SO_4 auf Phenetol unter gewöhnlichen Bedingungen nur eine Sulfonsäure entsteht, hatte LAGAI (**92**. II. 165) behauptet, eine zweite Säure als Produkt der Sulfonierung erhalten zu haben, deren Chlorid eine sirupöse Fl. sei, und deren Amid aus W. in fedrigen Nadeln vom F. 142° krystallisiere. LAGAI hat indes seine Annahme, daſs das bei 142° schm. Amid ein Derivat des Phenetols sei, durch keine Analyse bewiesen. — Um o-Phenetolsulfosäure darzustellen, wurde p-Bromphenol äthyliert. Das Bromphenetol sd. konstant bei 228—230° und wird beim Schütteln mit gleich viel Vitriolöl leicht sulfoniert. Die Bromphenetolsulfosäure krystallisiert leicht und wird durch Zinkstaub in alkal. Lsg. zu dem Natriumsalz der Phenetol-o-sulfonsäure, $C_6H_4(OC_2H_5)SO_3Na + H_2O$, reduziert, welches in zarten Nadeln krystallisiert und ein Sulfochlorid vom F. 62°, ein Sulfonamid vom F. 156° bildet. Die von LAGAI erhaltene, bei 142° schm. Verb. ist also kein Phenetol-o-sulfonamid. Bei beständigem Erhitzen der aus dem Chlorid, F. 63°, erhaltenen Sulfonsäure mit verd. A. und Eindampfen wird sie nicht verändert. Bei dreistündigem Erhitzen der trockenen Substanz in einem Luftstrome auf 100° erhielt die Säure eine dunkle Farbe und gab ein bei 150° schm. Sulfonamid. Es war also eine völlige Umwandlung in die p-Säure eingetreten. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 34—35. 20/1.) BODLÄNDER.

W. Baumeister, *Über die Darstellung der Oxyxanthone aus den Salolen mehr-*

wertiger Phenole. Durch Erhitzen von Salol entsteht nach SEIFFERT unter Wasserabspaltung Xanthon (Jpr. [2.] **31**. 478):

$$C_6H_4<^{OH}_{COOC_6H_5} = C_6H_5<^{O}_{CO}>C_6H_4 + H_2O.$$

Vf. erhitzte *Disalicylresorcin*, $C_6H_4(OCO.C_6H_4.OH)_2$, Nadeln aus sd. A., F. 111°, *Disalicylhydrochinon*, $C_{20}H_{14}O_4$, Nadeln aus Eg., F. 148°, u. *Dinaphtsalicylresorcin*, $C_6H_4(O.CO.C_{10}H_6OH)_2$, Nadeln, F. 232—233°, aus β-Naphtolcarbonsäure, und erhielt neben Xanthon das 3-, bezw. 2-Oxyxanthon und ein noch nicht rein dargestelltes Oxyphenonaphtoxanthon. (B. **26**. 79—82. 23/1. [9/1.] Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

Willy Wolff, *Über ein Dinaphtoxanthen (Methylendinaphtylenoxyd).* Vf. hat ebenfalls das von HOSÄUS **92**. II. 1074) u. ABEL (S. 308) schon beschriebene *Dioxy-β-dinaphtylmethan*, $CH_2(C_{10}H_6OH)_2$, aus Formaldehyd und β-Naphtol dargestellt u. durch $POCl_3$ in *Dinaphtoxanthen*, $CH_2<(C_{10}H_6)_2>O$, übergeführt, Nadeln aus Toluol durch A., F. 199°. Weiter werden beschrieben: *Tetraoxydinaphtylmethan*, $CH_2(C_{10}H_5[OH]_2)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 252° unter Zers., aus 2-7-Dioxynaphtalin und *Tetraacetyltetraoxydinaphtylmethan*, $CH_2[C_{10}H_5(OCOCH_3)_2]_2$, Nadeln aus Eg., F. 249,5°. (B. **26**. 83—86. 23/1. [9/1.] Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

R. Michael, *Notiz über p-Xylidin.* Die Base erstarrt bei starker Kälte nach längerer Zeit zu häufig verzwillingten Tafeln, F. 15,5°, K_{760}. 213,5°, F. des aus W. umkrystallisierten Acetats 139,5°. (B. **26**. 39. 23/1. [31/12. 92.] Farbwerke. Höchst a/M.) WAGNER.

W. R. Hodgkinson und **A. H. Coote**, *Notiz über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mono- und Dicarbonsäuren bei hohen Temperaturen.* Nach BÜLOW entsteht beim Erwärmen von Phenylessigsäure mit Phenylhydrazin auf 120° der Körper $C_6H_5.N_2H_2.CO.CH_2.C_6H_5$, als Nebenprodukte bilden sich aber auch Ammoniak und andere Stoffe, u. deshalb untersuchte der Vf. den Verlauf der Rk. an mehreren einbasischen aromatischen Säuren. Beim Erhitzen mit einem Äquivalent Phenylhydrazin giebt Phenylessigsäure zuerst W. ab, bis die Temperatur auf 150° steigt. Dann wird die Rk. energischer, es entwickeln sich Stickstoff und NH_3 u. leichte Öle gehen über. Bei 280—350° destilliert ein dickeres Öl und hinterläßt einen geringen teerigen Rückstand. Die leichteren Öle bestanden aus Benzol und Anilin; von dem schweren Öl siedete der größere Teil zwischen 320 u. 370°, u. durch Fraktionierung wurde daraus ein stickstofffreies, schweres Öl vom K. 340° u. der Zus. $C_{14}H_{12}O_2$ = $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ erhalten. Wahrscheinlich wird bei Erhitzung des erst entstehenden Hydrazids die Gruppe NH.NH abgespalten, welche zerfällt und dabei benachbarte Moleküle Phenylhydrazin unter Bildung von Anilin, Bzl. Stickstoff und Ammoniak zersetzt.

Eine ähnliche Rk. erfolgt mit o-Toluylsäure, jedoch bildet sich weniger hochsiedendes Öl und mehr Bzl. und Anilin. Phenylpropionsäure reagiert ähnlich wie Phenylessigsäure. Werden zweibasische Säuren, z. B. Bernsteinsäure, mit Phenylhydrazin erwärmt, so entweichen Ammoniak und Stickstoff, u. es destilliert ein hochsiedendes, stickstofffreies Öl. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 36—37. 20/1.) BODL.

R. Nölting und **O. Michel**, *Direkte Überführung von Aminen in Diazoimide mittels Stickstoffwasserstoffsäure.* Versetzt man die Lsg. einer Diazoverbindung in überschüssiger Schwefelsäure mit Stickstoffnatrium oder mit Stickstoffwasserstoffsäure, so findet Stickstoffentwicklung und Abscheidung des betr. Azoimids statt. Z. B.:

$$C_6H_5.N:N.SO_4H + H.N<^{N}_{\ddot{N}} = C_6H_5.N<^{N}_{\ddot{N}} + N_2 + H_2SO_4.$$

Geprüft wurde die Rk. bei Anilin, o-, m-, p-Nitranilin, 1,2,4-Dinitroanilin und

Sulfanilsäure. Die Rk. verläuft glatt, die Ausbeute ist gut, häufig theoretisch. (B. **26**. 86—87. 23./1. [9/1.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

E. Nölting und **O. Michel**, *Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Hydrazine.* Soweit bisher bekannt, entstehen Diazoimide und Amidoverbb. z. B. aus Diazo-m-amidobenzoësäure und Phenylhydrazin neben m-Amidobenzoësäure und Anilin, deren Diazomide; dieselben Verbb. erhält man aus m-Hydrazinbenzoësäure u. Diazobenzoësäure. Hiernach wäre aus Diazobenzolchlorid und Hydrazin die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure und Anilin, sowie von Diazobenzolimid und Ammoniak zu erwarten, es entsteht aber nur Diazobenzolimid und Ammoniak.

Im gleichen Sinne verläuft die Rk., und zwar glatt bei den Diazoverbb. der drei Nitraniline, des 1,2,4-Dinitronitranilins und der Sulfanilsäure. (B. **26**. 88—92. 23/1. [9/1.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

William A. Tilden und **J. H. Millar**, *Bildung und Nitrierung von Phenyldiazoimid. Phenyldiazoimid*, $N_3.C_6H_5$, wird leicht durch die Einw. von Nitrosylchlorid auf eine Lsg. von Phenylhydrazin in überschüssigem Eg. erhalten, wobei nur geringe Mengen harziger Nebenprodukte entstehen. Erwärmt man mäfsig mit gewöhnlicher konz. HNO_3, so liefert das Imid etwa zwei Drittel seines Gewichtes von dem p-Nitroderivat, F. 74°, nebst kleineren Mengen von zwei krystallinischen Nebenprodukten, die noch nicht genauer untersucht sind. — Nach NÖLTING, GRANDMOUGIN und MICHEL (S. 86) ist das Phenyldiazoimid ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darst. von *Stickstoffwasserstoffsäure*, von der beim Kochen mit alkoh. Kalilauge daraus 40% der theoretischen Ausbeute entstehen. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 35. 39.) BODLÄNDER.

Karl Elbs, CXIV. *Über Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans und ihre Umwandlung in Stilbene.* Die auf Grund der vom Vf. und FÖRSTER (**89**. I. 628) gemachten Beobachtung, dafs Diphenyltrichloräthan unter 100° nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CH.CCl_3 + 2H_2 = 3HCl + C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$$

zu Stilben reduziert wird, fortgeführte Unterss. führten zu folgender Regel:

Körper von der Formel $(X)_2CH.CCl_3$, wobei unter X ein Rest eines beliebigen aromatischen KW-stoffs, eines Phenols oder eines Phenetols zu verstehen ist, verwandeln sich beim Kochen ihrer alkoh. Lsg. mit Zinkstaub in solche von der Struktur $X.CH{=}CH.X$; aus asymmetrischen Trichloräthanen werden symmetrische Äthylene. Stilbene.

Bei dem Diphenyltrichloräthan und dessen Homologen wird mit zur Lsg. ausreichenden Menge A. erwärmt, zeitweilig etwas Zinkstaub und einig Tropfen alkoh. Ammoniak und auch anfangs etwas Kupferoxydammoniak zur Beschleunigung der Rk. zugegeben (Reaktionsdauer 15—20 Stunden bei 50—100 g Substanz, 60—120 g Zinkstaub und häufigem Durchschütteln des sd. Gemisches). Der Inhalt von dem Kolben vorgelegten zwei U-Röhren (verdichteter A. und absorbiertes NH_3) wird in den Kolben zurückgegossen.

Phenoläther werden in der gleichen Weise reduziert; bei Phenolen dagegen unterbleibt der Zusatz von Ammoniak.

Sehr wl. Substanzen werden mit Zinkstaub zu einem unfühlbaren Pulver und dann mit A. gleichmäfsig angerührt. — Verbb.: 1. *Stilben* aus Diphenyltrichloräthan (**89**. I. 628), Ausbeute mäfsig und Trennung von dem gleichzeitig entstehenden s-Diphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH.CH_3$, langwierig. — 2. *p-Dimethylstilben*, $C^4H_3.C_6H_4.C^1H{=}C^1H.C_6H_4.C^4H_3$ (K. 304—305°, F. 177°, Blätter aus A.), aus p-Ditolyltrichloräthan $(C^4H_3.C_6H_4)_2C^1H.CCl_3$, Ausbeute kaum 20% der theoretischen Menge. — 3. *m-Tetramethylstilben*, $(CH_3)_{2\cdot4}C_6H_3.CH{=}CH.C_6H_3(CH_3)_{2\cdot4}$ (F. 105°, schwach fluoreszierende Krystalle aus sd. A., schon von HEPP früher dargestellt), aus m-Dixylyltrichloräthan

$[(CH_3)_2{}^{2\cdot4}C_6H_3]_2C^1H.CCl_3$ (F. 106°, weiße Körner oder durchscheinende Prismen aus A.). — Letzteres Ausgangsmaterial wurde durch Kondensation von m-Xylol mit Chloralhydrat in Ggw. von Schwefelsäure zu 60—70% der berechneten Menge dargestellt. Siedende alkoh. Kalilauge verwandelt dasselbe in Di-m-xylyldichloräthylen, $[(CH_3)_2{}^{2\cdot4}C_6H_3]_2C{=}CCl_2$ (F. 112°). — 4. *p-Tetramethylstilben*, $(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3.C^1H{=}C^1H.C_6H_3(CH_3)_2{}^{2\cdot5}$ (F. 157°, schwach fluoreszierende Blättchen aus A., schon von Hepp auf andere Weise dargestellt), aus Di-p-xylyltrichloräthan, $[(CH_3)_2{}^{2\cdot5}C_6H_3]_2C^1H.CCl_3$ (F. 87°, farblose, glänzende Nadeln aus A.), letzteres giebt mit alkoh. Kali (Kochen) Di-p-xylyldichloräthylen, $[(CH_3)_2C_6H_3]_2C{=}CCl_2$ (F. 93°, Nadeln aus A.). — 5. *Hexamethylstilben*, $(CH_3)_2C_6H_3.CH{=}CH.C_6H_3(CH_3)_2$ (F. 161°, weiße Nadeln oder flache Prismen aus A., wl. in A., zll. in Bzl., CS_2, Chlf., violette Fluoreszenz) aus Dipseudocumyltrichloräthan, $[(CH_3)_2C_6H_2]_2CH.CCl_3$ (F. 143°, farblose Prismen, zwl. in A., ll. in Bzl., CS_2, Chlf.), durch Reduktion, wobei als hauptsächliches Nebenprodukt *α-Dipseudocumyläthan*, $[(CH_3)_2{}^{2\cdot4\cdot5}C_6H_2]_2CH.CH_3$, auftritt. — Ausbeute an Hexamethylstilben 40—50% der Theorie. — Gewinnung von Dipseudocumyltrichloräthan aus Pseudocumol (250 g), Chloralhydrat (170 g) und konz. Schwefelsäure (600—800 g) bei nicht über 60°. — 6. *α-Dinaphtostilben*, $C_{22}H_{16}$ (F. 161°, gelbliche, seideglänzende Blättchen und Schuppen, starke Fluoreszenz der Lsg., wl. in A., l. in Ä., Eg., ll. in Chlf., CS_2, Bzl.), aus Di-α-naphtyltrichloräthan, $(C_{10}H_7)_2{}^{\alpha}CH.CCl_3$ (F. 156°, wasserhelle, stark glänzende Prismen aus Aceton). Letzteres wird durch Kondensation von Chloralhydrat (300 g) mit Naphtalin (800 g) unter Zusatz von Chloroform (300—400 g) und rauch. Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) (1 l) (Temperatur nicht über 60°) als Hauptprodukt neben dem leichter l. β-Derivat gewonnen. Es ist demnach dieses α-Prod. mit dem von Grabowski unterschiedenen β-Prod. identisch. — 7. *p-Dioxystilben*, $(HO)^4.C_6H_4.C^1H{=}C^1H.C_6H_4(OH)^4$ (s. Elbs und Hörmann **89**. II. 182) aus Di-p-oxyphenyltrichloräthan, $[(HO)^4C_6H_4]_2C^1H.CCl_3$ (F. 202°, kurze, dicke Nadeln durch Kochen (2 Tage) der alkoh. Lsg. mit Zinkstaub ohne Zusatz von Ammoniak. — Das schon von Ter Meer dargestellte Diphenoltrichloräthan erhält man in guter Ausbeute durch Kondensation von Phenol (285 g), Chloralhydrat (225 g), Eg. (100 g) mittels reiner konz. Schwefelsäure (400—500 ccm). Dasselbe giebt ein Dinitroderivat $C_{14}H_9N_2O_6Cl_3$ (F. 159° unter teilweiser Zers., Tafeln aus Xylol, gelbe Prismen aus Eg.) und ein Tetranitroderivat, $[(HO)^4(NO_2)_2{}^{2\cdot5}C_6H_2]_2C^1H.CCl_3$ (F. 252°, schwefelgelbe Nadeln, verpufft bei stärkerem Erhitzen heftig, wl. in A., l. in Eg., ll. in Nitrobenzol), von welchen Vf. Salze, z. B. $C_{14}H_7Cl_3.N_2O_6K_2$ (orangegelbe Blätter) beschreibt. Die Dinitroverbindung liefert bei der Reduktion Diamidodioxydiphenyltrichloräthan, $Cl_3C.C^1H[C_6H_3(OH)^4(NH_2)^2]_2$ (weiße, konzentrische Nadeln, leicht blaßviolett, ll. in A., Ä., wl. in Chlf., PAe., W.). — 8. *Kondensation der Naphtole mit Chloral.* Die Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-, resp. α-Naphtol und Chloralhydrat führt zu dem entsprechenden Dinaphtylenoxydtrichloräthan, $Cl_3C.CH{<}[C_{10}H_6]_2{>}O$, so daß demnach die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure hier weiter als beim Phenol geht und zu einer Verätherung der Phenolhydroxyle führt. Erhalten wurden: a. Di-β-naphtylenoxydtrichloräthan, $C_{22}H_{12}Cl_3O$ (F. 241° unter teilweiser Zers., farblose, stark lichtbrechende Prismen aus Acetonalkohol, ll. in sd. Chlf.), Reaktionstemperatur unter 80° ohne Nachteil; b. Di-α-naphtylenoxydtrichloräthan, $C_{22}H_{12}Cl_3O$ (F. 238—239° unter teilweiser Zers., große Prismen aus sd. Xylol). — 9. *Di-p-methoxystilben*, $(CH_3O)^4C_6H_4.C^1H{=}C^1H.C_6H_4(OCH_3)^4$ (S. Kopp **92**. I. 630, schön violette Fluoreszenz, was Kopp's Verb. nicht zeigt) aus Dianisyltrichloräthan, $Cl_3C.C^1H[C_6H_3(OCH_3)^4]_2$ (F. 92°, glasglänzende Prismen aus Ä.-A.). Letzterer Körper ist das Kondensationsprodukt von Anisol u. Chloralhydrat. — 10. *Di-α-äthoxynaphtostilben*, $(C_2H_5O)^{\alpha}C_{10}H_6.CH{=}CH.C_{10}H_6(OC_2H_5)^{\alpha}$, in einer beständigen Form (F. 185—186°, sintert bei 182°, siedet unzersetzt, sublimiert in gelben Blättchen, gelbe Tafeln aus CS_2, Chlf., ll. in sd. Xylol, sd. Bzl., l. in CS_2, Chlf.) und in einer labilen Form (farblose Nadeln

aus sd. Eg., A.), erhalten (als stabile Form) aus Di-α-äthoxynaphtyltrichloräthan, $Cl_3C.CH[C_{10}H_6(OC_2H_5)^\alpha]_2$ (F. 198—200°, sintert bei 194—196°, Blättchen, resp. sternförmig gruppierte, glänzende Prismen aus Eg.). Letzterer Körper entsteht durch Kondensation von α-Naphtyläther mit Chloral. Die labile Modifikation des α-Diäthoxydinaphtostilbens resultiert beim Umkrystallisieren der stabilen aus sd. Eg. oder A. und geht beim Trocknen (100°) ziemlich rasch, bei 160—170° in wenigen Sekunden in die stabile gelbe Form wieder über.

11. Di-β-äthoxynaphtyltrichloräthan, $[(C_2H_5O)^\beta C_{10}H_6]_2CH.CCl_3$ (F. 206° unter HCl-Abspaltung, farblose Prismen, resp. spitzige, glänzende, rhombische Tafeln aus Eg., ll. in Bzl.), durch Kondensation von β-Naphtyläthyläther (115 g) mit Chloralhydrat (60 g) erhalten, gab bei der Reduktion mit Zinkstaub bei 186° schm. Nadeln (aus Eg.), resp. Blättchen (aus Bzl.), welche vermutlich das *β-Diäthoxydinaphtostilben*, $(C_2H_5O)^\beta C_{10}H_6.CH{=}CH.C_{10}H_6(OC_2H_5)^\beta$, sind. — In einer beigefügten Tabelle giebt Vf. die Löslichkeitverhältnisse obiger Körper in Weingeist (90—92 Volumprozente) bei Zimmerwärme (15—24°) und in der Siedehitze an. (Jpr. [2.] **47**. 44—79. 2/1. (Herbst 1892.) Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

F. Stanley Kipping, *Eine neue Synthese von Hydrindon.* Der durch die Einw. von Phosphorsäureanhydrid auf Phenylpropionsäure dargestellte KW-stoff der empirischen Zus. C_9H_8 (**92**. II. 173) kann als Derivat des Hydrindons aufgefaßt werden. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Darst. von *Hydrindon* aus Phenylpropionsäurechlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid versucht. Dasselbe kann daraus leicht in einer Ausbeute von 50—60% der theoretischen erhalten werden. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

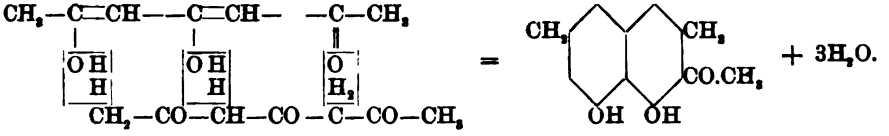
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.COCl = C_6H_4{<}\overset{CH_2}{CO}{>}CH_2 + HCl.$$

Das so dargestellte Keton krystallisiert in farblosen, wachsartigen Tafeln vom F. 41—42° und ist mit dem von GABRIEL und HAUSMANN (**89**. II. 680) aus o-Cyanbenzylessigsäureäthyläther dargestellten Prod. identisch. Das Hydrazon des Hydrindons, $C_{15}H_{14}N_2$, krystallisiert aus verd. A. in fast farblosen Nadeln vom F. 127—128°. Das Hydroxim, $C_9H_8 : NOH$, krystallisiert aus Bzl. in farblosen, bei 140—141° schm. Nadeln. Das Nitroderivat, $C_9H_7O.NO_2$, ist farblos und hat F. 75—76°. Beim Erhitzen mit mäßig konz. H_2SO_4 geht das Hydrindon in eine Verb. der Zus. $C_{18}H_{14}O$ über, die aus verd. A. in gelblichen, bei 141,5—142,5° schm. Tafeln krystallisiert. Bei Erwärmung mit Phosphorsäureanhydrid wird Hydrindon in eine gelbliche, krystalline Substanz verwandelt, die anscheinend mit dem direkt aus Phenylpropionsäure durch Phosphorsäureanhydrid erhaltenen Prod. identisch ist. — Die Anwendbarkeit der Rk., die zur Darst. des Hydrindons geführt hat, auf ähnliche aromatische Verbb. mit Seitenketten wird vom Vf. geprüft werden. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 35. 20/1.) BODLÄNDER.

Schukowsky, *Einige Reaktionen des Oktonaphtylens und der Oktonaphtylalkohol.* Vf. geht aus vom Monochloroktonaphten, $C_8H_{15}Cl$ (K. 167—168°), von dem 80 g im zugeschmolzenen Rohre mit Natriumacetat und Eisessig (auf 1 Teil Chlorid 1 Teil $CH_3.CO_2Na$ u. 2 Tle. $CH_3.CO_2$) zweimal 24 Stunden auf 200° erhitzt werden, worauf das Prod. in W. gel. und mit NaOH neutralisiert wird. Der zwischen 115—140° übergehende Teil lieferte nach wiederholtem Fraktionieren und Dephlegmieren *Oktonaphtylen*, C_8H_{14} (K. 117—121°). Um den KW-stoff C_nH_{2n-4}, das *Naphten*, darzustellen, will Vf. Br hinzutreten lassen und 2HBr abspalten. Das erhaltene Bromid wird mit Natriumacetat und Eisessig 20 Stunden auf 200° erhitzt. Das Prod. war bromfrei und destillierte gleichmäßig zwischen 120—270°; die Analyse ließ dasselbe zudem als sauerstoffhaltig (etwa 10%) erkennen. Der zwischen 195—200° übergehende Anteil der ersteren Rk. erwies sich als der Essigsäureester des *Oktonaphtyl-*

alkohols, $C_8H_{15}CO_2CH_3$; D^0_0. 0,9275, D^{20}_0. 0,9106. Derselbe wurde mit KOH in Methylalkohollsg. verseift u. lieferte den Alkohol $C_8H_{15}OH$ (K. 182,5—184,5°; D^0_0. 0,8920, D^{20}_0. 0,8790), eine zähe farblose Fl. von scharfem, an den der tertiären Alkohole erinnerndem Geruch. (Ž. [1.] **24**. 201 — 5. 5/3. [20/1.] 92. Moskau. Lab. des Prof. MARKOWNIKOFF.) WIHTOL.

J. N. Collie, *Die Darstellung von Naphtalinderivaten aus Dehydracetsäure.* Bei weiterer Untersuchung des gelben aus Diacetylaceton erhaltenen Kondensationsprod. (S. 87) ergab sich, daſs die Kondensation wahrscheinlich nach der Gleichung verläuft:



Die ursprüngliche Annahme, daſs das Prod. ein Chinon sei, muſste fallen gelassen werden, daſs es nicht gelang, dasselbe zu reduzieren und da auch das übrige Verhalten nicht mit dem eines Chinons übereinstimmt. Auch ist es unmöglich, vom Diacetylaceton durch einfache Wasserabspaltung zu einem Chinon zu gelangen. Die Substanz giebt bei Erhitzung mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat u. bei Behandlung mit Brom Bromsubstitutionsprodd. Bei Destillation des Diacetats mit Zinkstaub entsteht ein Trimethylnaphtalin. Das von WITT (**88**. 374) beschriebene 2-Aceto-1-naphtol und das 3-Aceto-1-naphtol (**88**. 470) von ERDMANN sind dem aus Diacetylaceton erhaltenen Körper sehr ähnlich. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 35. 20/1.) BODLÄNDER.

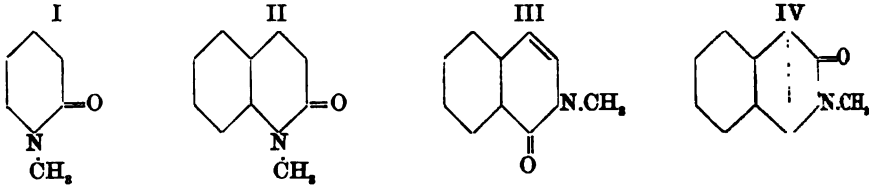
R. Meldola, *Die Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-α-Amido-2-β-naphtol. Eine Richtigstellung.* Der Vf. hat das bei der Rk. entstehende gelbe krystallinische Produkt früher (**89**. I. 345. 519) für Nitroso-β-naphtol angesprochen. Inzwischen haben GRANDMOUGIN und MICHEL (**92**. II. 710 und S. 98) erkannt, daſs der Körper *β-Naphtochinon* sei, und der Vf. bestätigt dieses Ergebnis. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 36. 20/1.) BODLÄNDER.

S. Ruhemann, *Die Bildung von Benzyldihydroxypyridin aus Benzylglutakonsäure.* Benzylglutakonsäureäthyläther l. sich leicht bei 100° in einer konz. wss. NH_3-Fl. unter Bildung einer gefärbten Fl., aus welcher Säuren *Benzyldihydroxypyridin* niederschlagen. Die Substanz hat saure und basische Eigenschaften, krystallisiert in glänzenden Tafeln vom F. 184° u. bildet ein bei 164° schm. Dibenzoat. Bei der Oxydation liefert sie Prodd. mit Färbevermögen. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 36. 20/1.) BODL.

Hermann Decker, *Über die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen.* Im Anschlusse an die früheren Verss. (**92**. I. 711) zeigte es sich, wie schon kurz mitgeteilt (**92**. I. 535), daſs sich die neu untersuchten Jodalkylate gegen alkal. Ferricyankaliumlsg. in derselben Weise wie die Chinolinderivate verhalten, indem sie unter Austritt von HJ ein Atom Sauerstoff aufnehmen und in Chinolone oder analog gebaute Verbb. übergehen. Es findet demnach diese Rk. allgemein beim Pyridin, Isochinolin, Chinolin und Acridin statt, und werden sich wohl die beiden Naphtochinoline ähnlich verhalten.

Erhalten wurden: 1. *n-Methyl-α-pyridon* (I), $C_5H_4ONCH_3$ (K. 250° statt nach v. PECHMANN und BOLZTER K. 240°, hellgelbe, leicht bewegliche Fl., l. in Ä., W.), erhalten durch Eintragen einer konz. Lsg. von Pyridinjodmethylat in Ferricyankalium (zur Oxydation berechnete Menge) haltende Natronlauge, Zusatz von festem Natronhydrat zu der (zuerst rot) dunkelbraun gewordenen Fl., bis sich keine schwarzbraune Massen mehr ausscheiden und schlieſslich Ausschütteln des Produktes mit Ä. oder Bzl. — Eine Titration von Pyridinjodmethylat und -äthylat mit Ferricyankalium ge-

lingt nicht, da die schwachgelbe Färbung des Blutlaugensalzes durch die in der Natronlauge auftretende Rotfärbung maskiert wird. — 2. *n-Äthyl-α-pyridon*, $C_5H_4ONC_2H_5$ (K. 249—250°, s. v. PECHMANN und BOLZTER **92**.I. 85), Darst. analog der Methylverb., γ-Verbb. konnten neben den entstandenen α-Verbb. nicht beobachtet werden, was für die Formel mit drei doppelten Bindungen spricht. — 3. *n-Methyl-*



α-chinolon (II), $C_9H_6ONCH_3$ (K. 324° bei 728 mm, F. 72°, gelbliches, dickflüssiges, zu harter, weißer, strahliger Krystallmasse erstarrendes Öl von an Cumarin erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack, l. in k. W., und wenn trocken in Ä. und Bzl., s. FRIEDLÄNDER u. MÜLLER **87**. 1078), erhalten aus wss. Chinolinjodmethylatlsg., Natronlauge und Ferricyankalium unter guter Eiskühlung in quantitativer Oxydation. Die Oxydation läßt sich durch Titration verfolgen, indem man zu einer 10%igen Natronlauge Ferricyankaliumlsg. giebt und die Chinolinjodmethylatlsg. bis zum Verschwinden der gelben vom roten Blutlaugensalz herrührenden Färbung hinzufügt. Denselben Körper hatten schon BERNTHSEN u. HESS (als Dimethyldichinolylin angesehen) u. ferner OSTERMAYER in Händen. — 4. *n-Äthyl-α-chinolon*, $C_9H_6ONC_2H_5$ (K. 316—318°, identisch mit dem Carbostyrillaktamäther von FRIEDLÄNDER u. WEISBERG, bleibt in hohem Grade im überschmolzenen Zustand und giebt erst bei tagelangem Abkühlen auf —20° Krystalle), erhalten aus α-Chinolinjodäthylat in quantitativer Rk. — 5. *n-Methylisochinolon* (III, α-Verb. oder IV, β-Verb.) (wahrscheinlich *n-Methyl-α-isochinolon*), $C_9H_6ONCH_3$ (K. 318—320° unter Zers., F. 38—40°, große, wasserklare Würfel aus PAe., hellgelbes, blumenartig riechendes Öl, war über 9 Mt. im überschmolzenen Zustand, zerfließt, mit W. gekocht, zu Öltropfen, ll. in Salzsäure), erhalten aus Isochinolinjodmethylat mittels alkal. Ferricyankalium in quantitativer Rk., giebt das *Platinchloriddoppelsalz*, $[C_9H_6ON(CH_3)HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ (gelbe, würfelförmige Krystalle aus Lsg. in konz. Salzsäure und festem $PtCl_4$; durch W. unter Ausscheidung von Methylisochinolon zersetzt). — 6. *n-Methylnitroisochinolon*, $C_9H_5(NO_2)ON(CH_3)$ (F. unscharf 120°, gelbe Nadeln, ll. in Ä., Bzl., A., schm. in sd. W. zu Öl, Geschmack bitter, Geruch angenehm, sublimiert unter geringer Zers. in gelben Blättchen) erhalten aus Nitroisochinolinjodmethylat durch Behandeln mit Alkalien an der Luft oder momentan unter Zusatz von Ferricyankalium.

In der 1,3%igen Lsg. des Jodmethylats bringt ein Tropfen Natronlauge (oder Ammoniak) sofort einen kirschroten Fleck hervor, welcher beim Umschwenken die ganze Fl. rot färbt. Die Fl. kann durch Ä. entfärbt werden, indem der Ä. hochgelb gefärbt wird. Neue Mengen Natronlauge färben von neuem rot, bis das gesamte Jodmethylat zersetzt ist. Die roten Lsgg. scheiden an der Luft braune Massen aus, die Methylnitrochinolon enthalten. Der quantitative Oxydationsverlauf läßt sich unter Benutzung der durch das Nitroisochinolinjodmethylat bewirkten roten Färbung durch Titration verfolgen. Titriert man nämlich zu einer alkal. Ferricyankaliumlsg. ($^1/_{10}$-Normal) eine $^1/_{10}$-Normaljodmethylatlsg., so bleibt die Fl. hellgelb, solange noch Oxydationsmittel vorhanden ist (Ausscheidung von Nitromethylisochinolon); ist aber alles Ferricyankalium reduziert, so bewirkt das Jodmethylat sofort Rotfärbung, und die Titration wird unterbrochen. Die rote Lsg. läßt sich mit Ferricyankalium wieder zurücktitrieren. Die Platinchloridverb. des n-Methylnitroisochinolons ist gelb, krystallin. und schm. bei 165—170° (unter Zers.). — Die Oxydation der Ammoniumsalze zu

α-Ketoverbb. beschränkt sich nicht auf diejenigen Basen, welche aromatischen Stickstoff im Sechsring enthalten, sondern dehnt sich auf gewisse Dihydroderivate (Cotarnin. Hydrastinin) aus, indem die am Stickstoff substituierten Hydrobasen nach Roser, Freund, Bamberger, Reissert α-Ketoverbb. geben, was wohl zuerst unter Bildung von Oxyhydrobasen geschieht. (Jpr. [2.] **47**. 28—44. 2/1.) Wachter.

Wyndham R. Dunstan und **W. F. J. Shepheard**, *Die Identität von Caffeïn und Theïn und die Reaktionen von Caffeïn mit Goldchlorid.* Wegen einer Verschiedenheit in der physiologischen Wirkung ist von Mays und Lauder Brunton und Cash angezweifelt worden, dafs das Theïn aus Thee mit dem Caffeïn aus Kaffee identisch sei. Sorgfältige Vergleichung der aus beiden Quellen gewonnenen Produkte führte die Vff. dazu, deren Identität aufser Zweifel zu erklären. Die beobachteten Verschiedenheiten in der physiologischen Wirkung müssen entweder Verunreinigungen oder einer Verschiedenheit der Versuchstiere zugeschrieben werden. Der Umstand, dafs Theïn wirksamer ist und Erscheinungen hervorruft, die Caffeïn nicht erzeugt, spricht dafür, dafs das Theïn unrein war, besonders da Thee bekanntlich noch andere Alkaloide enthält.

Erhitzt man eine wss. Lsg. von Caffeïngoldchlorid, $C_8H_{10}N_4O_2.HAuCl_4$, so entsteht unter Abspaltung von 2HCl ein flockiger Nd. der Zus. $C_8H_9(AuCl_4)N_4O_2$. Derselbe ist unl. in A., Chlf. und Ä., l. sich in HCl und wird dadurch in das Goldchloriddoppelsalz zurückverwandelt. Die Entstehung dieser Verb. läfst sich besser nach der Formel von Medikus, als nach der von E. Fischer erklären. Eine Verb. von Caffeïn und Goldchlorid krystallisiert in dunkelroten Nadeln und l. sich leicht anscheinend unter Dissociation in A. und W. — Tilden hat früher die Perjodide von Caffeïn u. Theïn untersucht u. keine Verschiedenheit gefunden. (LChS. [15/12.* 92.]; ChN. **67**. 34. 20/1.) Bodländer.

Th. Poleck, *Notiz, betreffend das Vorkommen des Äthylalkohols im deutschen und türkischen Rosenöl.* Eckardt (**91**. I. 579) hatte ebenso wie Schimmel und Co. beobachtet, dafs im Verlaufe des Rosenöles Äthylalkohol auftritt. Dieser fehlte im Jahre 1892, als inmitten der Felder destilliert wurde, zugleich war das Öl duftiger u. enthielt weniger Stearopten. Offenbar findet beim Transport der Blätter eine Gärung statt. (B. **26**. 38—39. 23/1. [31/12. 92.] Breslau.) Wagner.

Th. Stettner, *Das Antinonnin. Ein neues Mittel gegen den Hausschwamm und andere Pilze.* Nach den Verss., die C. O. Harz und Wilh. v. Miller (Münch. Allgem. Z. Nr. 98. 27/4.) ausgeführt haben, erwies sich das *o-Dinitrokresolkalium* (von den Farbenfabriken Bayer & Co. in Elberfeld als „Antinonnin" bezeichnet) unter den versuchten Präparaten als das wirksamste. Dasselbe wurde erst für sich allein in W. gel. in Verdünnungen von 1 : 300 bis 400 angewendet; noch wirksamer stellte sich eine Lsg. unter Zusatz von 0,8—2% Seife heraus, die bereits in Verdünnungen von 1 : 1500 bis 2000 gegen eine Reihe von Insekten, Blattläusen etc. tötend wirkte. Eine Salbe aus 1—1¼ Teilen Antinonnin und 100 Teilen Fett schützt Tiere sicher vor Bremsenstich. Aber auch Mikroorganismen werden bei Anwendung von sehr verd. Lsgg. des Präparates in ihrer Entwicklung gehemmt und von konzentrierteren Lsgg. getötet.

Die als Hausschwamm bezeichneten Pilze, sowie diejenigen, welche Veränderungsprozesse unserer Bauhölzer bewirken, lassen sich durch Lsgg. von Antinonnin gleichfalls vernichten. Wie Verss. bewiesen, werden Holzstücke, die in Antinonninlsgg. 1 : 200 gelegen hatten, vom Hausschwamm nicht infiziert. Man sollte auch das Füllmaterial der Zwischenböden mit Antinonnin übergiefsen, um auch hier eine Desinfektion zu erzielen. Wie die beiden oben erwähnten Autoren gefunden haben, vermag ein Zusatz von 1,5—8 : 1000 in Gelatinenährböden das Wachstum pathogener Bakterien zu verhindern. Das Antinonnin hat den Vorteil, als Kaliumsalz nicht

flüchtig zu sein, wie die Phenole; auch wird dasselbe von den Hölzern, wie die intensive Färbung des Materials anzeigt, chemisch gebunden. Die Explodierbarkeit der Verb. wird durch einen Zusatz von Glycerin und Zucker gehoben. Vf. giebt Vorschriften über die Präparierung von Bauhölzern (Holzpflaster), von Fehl- oder Zwischenböden, über die Desinfektion von Zimmern (Tapeten, Mauerwerk) etc. mit dem Antinonnin. Auch zum Bestreichen von Gärkellern wird dasselbe empfohlen. (ZBr. **16**. 6—9. 6/1.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Verschiedene Untersuchungen *über anormale Milch.* 1. **C. W. Heaton.** Eine Probe, von der ein Augenzeuge versicherte, dafs sie unverfälscht sei, enthielt nur 0,26% Fett und 8,39% festes Nichtfett. Die Milch war durch unvollständiges Melken gewonnen, kann aber nicht für verfälscht erklärt werden. Der Vf. schlägt vor, dafs nur solche Milch als rein bezeichnet werden dürfe, die ein Minimum von Fett und Trockensubstanz enthalte.

2. **B. Dyer.** Milch einer Kuh, die beim Melken Unruhe zeigte und etwas Milch zurückhielt, enthielt 1,85% Fett, 9,00% festes Nichtfett und 0,77% Asche. Einige Stunden später lieferte dieselbe Kuh normale Milch mit 3,64% Fett. Es ergiebt sich aus der abnormen Zus. der ersten Probe, dafs selbst eine Stallprobe nicht immer zuverlässige Zahlen liefert.

3. **A. Smetham,** Bei einer Viehschau wurden 4 Kühe vor Zeugen gemolken und die Milch zur Unters. übergeben. Die Milch einer Kuh hatte D. 1,0266, 11,06% Fett, 19,50% festes Nichtfett und 0,53% Asche; die Menge der Milch war gering. Die Milch einer zweiten Kuh enthielt 7,37% Fett, 16,06% festes Nichtfett und 0,72% Asche. D. war 1,0278.

4. **H. D. Richmond.** Die gemischte Milch einer Herde von 60 Kühen wurde mehrere Monate hindurch täglich vom Vf. untersucht. Von 160 Proben hatten 16 weniger als 8,45% festes Nichtfett und 14 8,45—8,50% festes Nichtfett. Bei einer in Ggw. des Vfs. vorgenommenen Melkung sämtlicher Kühe ergab sich für die gesammelte Milch von:

	D.	Trockensubstanz	Fett	Festes Nichtfett
17 Kühen	1,0300	12,32	3,97	8,35
24 Kühen	1,0305	12,80	4,21	8,59
19 Kühen	1,0295	12,40	4,12	8,28

Die geringe Menge des festen Nichtfettes in einer Reihe von Proben war auf Mangel an Milchzucker zurückzuführen.

5. **W. F. Lowe.** Die Milch einer neunjährigen Kuh enthielt 7½ Monat nach dem Kalben 8,84% Trockensubstanz, 2,78% Fett, 6,04% festes Nichtfett.

6. **A. J. de Hailes.** Eine in Ggw. des Vfs. ermelkte Probe Milch hatte D. 1,0265, 10,27% Trockensubstanz, 2,80% Fett, 7,47% festes Nichtfett.

In der Diskussion wurde von ALLEN, HEHNER u. a. darauf hingewiesen, dafs die Beobachtungen von abnormer Zus. der Milch nicht dazu mifsbraucht werden dürfen, um Milchfälscher von der Bestrafung zu befreien. Die abnorm niedrigen Gehalte der Milch an Fett und Trockensubstanz sind fast verschwindend selten, und es sei auch keineswegs sicher gestellt, dafs diese abnorme Milch das normale Prod. gesunder Kühe sei. (Anl. **18**. 1—12. [2/11.* 92.].) BODLÄNDER.

Niederstadt, *Über die Wirkung des Zentrifugierens und die Verteilung der Bakterien in der Milch.* Die Arbeit ist eine Wiedergabe der Verss. von SCHEURLEN

(**91**. II. 581). Vollmilch, Sahne, Magermilch und Milchschmutz ergaben zunächst beim Ausschleudern eine Menge von den Milchwagen u. von dem Futter der Tiere entstammenden Formelementen und einen aus Kuhdung bestehenden Bodensatz. Aus 300 l Milch wurden beim Zentrifugieren ca. 130 g kleisterartiger Milchschmutz erhalten. Derselbe enthielt auch Salze (NaCl und Calciumphosphat) aus der Milch. Die Sahne war bakterienreicher, als der Schmutz. Das Zentrifugieren bewirkt keine Reinigung der Milch von Mikroorganismen, da 75% derselben in die Sahne übergehen, während der Rest in der Magermilch verbleibt. Tuberkelbacillen werden am vollkommensten ausgeschleudert, Cholerabacillen bleiben suspendiert. (ZNH. **7**. 3. 8/1.) PROSKAUER.

Hesse, *Über Milchsterilisierung im Grofsbetriebe.* Als Festschrift zum 50jährigen Doktorjubiläum des Herrn Bezirksarztes Medizinalrates Dr. HESSE in Zittau. Vf. untersuchte die Haltbarkeit der Milch, welche im Grofsen durch Dampf sterilisiert worden war. Um eine haltbare Milch zu erhalten, mufs man den Dampf mindestens $1^1/_2$ Stunde einwirken lassen. Eine längere Einw. verspricht kein wesentlich besseres Ergebnis, ganz abgesehen davon, dafs dies nur auf Kosten des Aussehens und des Geschmackes, vielleicht auch der Bekömmlichkeit der Milch geschehen könnte. (ZH. **13**. 42—48. Dresden.) PROSKAUER.

Vincenz Malenchini, *Über Ptomaïne im Käse.* Ein Gorgonzolakäse hatte schwere Verdauungsstörungen veranlafst, weshalb Vf. Käsesorten des Handels untersuchte und darin das Spirillum tyrogenum von DENEKE fand. Dieser pathogene Mikroorganismus soll die Entstehung von Ptomainen bewirken. Die Unterss. sind zwar noch nicht abgeschlossen, doch glaubt Vf., dafs aufser dem gen. Bakterium noch andere in der Bereitungsweise oder in dem verwendeten Rohmaterial liegende Ursachen zur Entstehung von Ptomaïnen im Käse Anlafs geben können. So z. B. kann ein frischer, jedoch aus bereits in Zers. begriffener Milch bereiteter Käse toxischer wirken, als ein anderer in vorgeschrittenem Grade der Reife befindlicher, der aber aus tadelloser Milch hergestellt worden war. (ZNH. **7**. 7. 8/1.) PROSK.

J. D. Tinsley, *Analysen von Krauskohl und Kohlrübensalat.* Die Blätter von Kale salad (Krauskohl?) u. Turnip salad (Kohlrübe?) enthalten resp. 88,34 u. 77,78% W. und in der Trockensubstanz:

	Asche	Ätherextrakt	Rohfaser	Rohproteïn	Stärke etc. (Diff.)
Kale	11,83	6,35	11,16	37,75	32,91
Turnip	13,15	8,01	7,93	35,12	35,79.

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an Eiweifs. (AmCh. **14**. 626—27. Dez. 1892. Univ. of Virginia.) BODLÄNDER.

W. M. Hamlet, *Vergiftung mittels Büchsenkonserven.* Die Vergiftung kann durch Lötmetall, Zinkchlorid (vom Lötwasser) oder durch Zinn verursacht sein, welches durch den zersetzten Inhalt der Büchsen gel. wird. (Auch die natürlichen organischen Säuren, die in unverdorbenen Vegetabilien enthalten sind, l. Zinn. Ref.) *Fischkonserven* reagieren immer alkalisch, zuweilen infolge eines Gehaltes an Mono-, Di- und Trimethylamin, welche das Metall der Büchse korrodieren. Auch Ptomaine und Toxine können sich namentlich in solchen Fischkonserven bilden, die längere Zeit offen stehen gelassen wurden. Eine Konservenbüchse ist zu verwerfen, wenn die Innenseite derselben angefressen und das Eisen bloſsgelegt ist. Unschädlich ist eine bloſse Dunkelfärbung der Büchse infolge Bildung von Schwefelzinn. Fischkonserven sollten sofort nach dem Öffnen der Büchse verzehrt, niemals aufbewahrt werden. Sardinenbüchsen können Vergiftungen hervorrufen, wenn sie nicht ganz mit Öl gefüllt sind, oder wenn ranziges oder verfälschtes Olivenöl zur Füllung benutzt wurde. (ChZ. **17**. 69. 18/1. Sydney. N. S. W.) BODLÄNDER.

T. F. Hanausek, *Die Safranbestäubung.* F. J. Herz beobachtete zuerst eine neue Fälschung des Safrans durch Bestäubung des echten Safrans mit Mehl. Dieselbe bezweckt nach Herz, die Gewichtsverluste beim Trocknen der Narben zu beschränken und dadurch einen höheren Preis zu erzielen. Nach den Unterss. Hassack's nimmt Safran über 33% W. auf, dessen Abgabe durch Bestäubung mit Mehl, das selbst hygroskopisch ist, bedeutend erschwert wird. Hassack fordert daher bei Unters. des Safrans stets eine Feuchtigkeitsbestimmung. — Vf. beschreibt die ihm von Herz eingesandten bestäubten Safranproben. Probe I. Zweifarbig: neben echten roten Safrannarben zahlreiche blafsgelbe, fast weifsliche, ziemlich starke, runzelige Fäden und viel pulverige M. Letztere besteht aus echten Safranteilchen, Weizenmehl, Milben, Milbendejektionen, Safranpollen, Antherengewebe, Krystallkörnern, Gewebe mit Ca-Oxalatdrusen u. farblose Gebilde tierischer Abstammung. — Probe II. Rote und gelbe bestäubte Fäden. — Probe III. Alle Fäden sind grau bestäubt durch Weizenmehl und Zucker. Zur Erkennung der Fälschungsmittel untersuchte man die Öl- (Olivenöl-) Präparate. — Probe IV. Die roten Fäden sind mit Weizenmehl bestäubt. (ZNH. **6**. 489—91. Wien.) Hefelmann.

Bernhard Fischer, A. Sartori, G. Runschke und **F. Butter**, *Fälschungen in Deutschland* (Forts. von S. 266). *Bier* enthielt nur noch in einzelnen Fällen minime Mengen Cu. Nur ein Bierdruckapparat wurde wegen schadhafter Verzinnung beanstandet. — *Mehl.* Eine Probe zeigte Mehlmilben, eine andere enthielt Bohnenstärke und eine dritte 11,26% ZnO; auch Mehl aus gekeimten Körnern wurde beobachtet. — *Kakao* mit 8% Sagostärke wurde als gefälscht beanstandet. — *Küchengeräte* waren von guter Beschaffenheit. — *Blei- und zinnhaltige Gegenstände:* Bierdeckel enthielten oft 70—90% Pb, Fafshähne zuweilen 32—38% Pb. — *Wasserfarben.* Farbkästen, die als „ungiftig" bezeichnet waren, enthielten $PbCrO_4$ und Pb_3O_4. — *Lichte.* 30% der grüngefärbten Lichte waren mit Schweinfurter Grün (2—3%) gefärbt, blaue mit Nürnberger Blau, rosae mit Garancin-$BaSO_4$-Lack, „kaisergelbe" mit einem Gemisch aus $BaCrO_4$ und $ZnCrO_4$, grüne mit Viktoriagrün, Guignet's Grün, Malachitgrün-$BaSO_4$-Lack. Vff. plaidieren dafür, dafs das Färben von Lichten mit HgS- u. Pb-Farben verboten werde. — *Lampenschirme* waren oft As-haltig. — *Geheimmittel.* „Warner's Safe Cure", D. 1,0162; 10,74% Extrakt, 1,02% Asche; 13,54% Ä.; 6,601% Glycerin; 0,678% Zucker; 0,2675% KNO_3. — „Binder's Balsam": Gemisch aus Glycerin, Perubalsam und Melissenwasser. — „Tietze's Antischweifsfufsmittel": Mit Lackmus rot gefärbte und durch Essigester etc. parfümierte Mischung von 80% 25%ig. HCl und A. — „Kalicrême": 60,7% W.; 37,1% Glycerin; 2,2% $K_2(Na_2)CO_3$. — „Kognak mit Eisen von Golliez": 18,46% A.; 0,4709% Fe_2O_3. — „Schönheitsstaub Viktoria": 60% Reisstärke u. 40% $Na_4B_2O_7$. (Forts. folgt.) (RFa. **6**. 75—76. Breslau. Städt. Unters.-Amt.) Hefelmann.

Fälschungen *in Frankreich. Pfefferfälschung.* Die Aufsichtskommission der Apotheken u. Drogengeschäfte macht auf das Bedenkliche der Fälschung des Pfeffers mit Abfällen, Olivenkernen etc. aufmerksam und tritt für gerichtliche Verfolgung der Fälscher ein. (RFa. **6**. 77.) Hefelmann.

Marco T. Lecco, *Fälschungen in Serbien.* Als verfälscht oder verdorben wurden befunden: *Brot, Milch, Rahm, Butter, Schweineschmalz, Speiseöl, Würste, gewürzte Brote* (mit $PbCrO_4$ gefärbt), *Wein* (wie üblich verfälscht, zu stark geschwefelt), *Liköre* (mit mehr als 0,15% Fuselöl), *Essig, Kaffeepulver, Kaffeebohnen, Pfefferpulver, Paprika, Zimmt, Zuckerwaren, Töpferwaren, Pb- und Sn-haltige Gegenstände, Kosmetica* (Pb- und Hg-haltig), *Wachskerzen* etc. — Der Magistrat von Belgrad hat eine allgemeine Verordnung über den Verkehr mit Nahrungsmitteln und Küchengeschirren erlassen, die durch Spezialregulative über den Verkehr mit Milch, Wein, Branntwein,

alkoh. Getränke, Speiseöle etc. wirksam ergänzt wird. Eine Farbenverordnung soll demnächst folgen. (RFa. **6**. 77—78. Belgrad. Städt. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Malzextrakt und seine Bestandteile.* Vff. veröffentlichen eine Reihe von Malzextraktanalysen. W. wurde durch Trocknen im Vakuum unter 100° bestimmt. Zur Prüfung auf Diastase wurden 50 ccm einer 1%igen Arrowrootstärkelsg. auf 40—42° erwärmt, 5 oder 10 ccm einer 5%igen Malzextraktlsg. zugesetzt und die Zeit der Umwandlung der Stärke mittels verd. Jodlsg. bestimmt. Um *Maltose* und *Dextrose* von einander zu trennen, bedienen sich Vff. des Phenylhydrazins, welches mit ersterem eine im h. W. ll., mit letzterem eine auch bei Verdünnung unl. Verb. giebt. Dextrose fanden Vff. nicht mehr wie 8%, daher der Einfachheit halber in der Tabelle aller Zucker als Maltose berechnet ist.

Nr.	Farbe und Konsistenz	Geruch und Geschmack	Wasser. Prozente	Verdaut gleiches Gewicht. Stärke	Zucker als Maltose. Prozente	Rotation einer 10%igen Lsg.	Asche. Prozente	Phosphor. Prozente
1	Hellbraun, sehr dick	malzartig, aromatisch	25,48	in 9 Min.	61,1	+77,8	1,19	0,55
2	Hellbraun, dünn	fast geruchlos, sehr süfs, nicht malzartig	27,87	in 30 Min.	56,1	+69,4	1,5	0,25
3	Hellbraun, dünn	schwach malzartig, unangenehmer Geschmack	35,89	in 15 Min.	56,8	+66,5	1,09	0,47
4	Hellbraun, sehr dick	schwach malzartiger, scharfer Nachgeschmack	26,81	nicht während 24 Stunden	61,6	+78,4	1,37	0,44
5	Hellgelb, dick	schwach malzartig, sehr süfs	26,44	in 55 Min.	45,3	+63,4	1,13	0,29
6	Hellbraun, sehr dick	schwach malzartig, muffiger Geschmack	26,33	in 12 Min.	60,5	+71,2	1,26	0,38
7	Hellbraun, dick	süfser Geruch, Geschmack sauer und unangenehm	29,61	in 35 Min.	56,6	+68,6	1,41	0,21

Von einem guten Malzextrakt verlangen die Vff.: 10,0 g unter 100° getrocknetes Extrakt soll nicht mehr als 7,0 g wiegen. 100 ccm 1%ige Arrowrootlsg. mit 1 g Extrakt gemischt, soll mit einem Tropfen volumetrischer Jodlsg. nach längstens 15 Minuten keine Blaufärbung mehr geben. (PZtg. **37**. 809.) MUHLERT.

B. Schuchardt, *Alangin.* Das Alangin ist das Alkaloid aus Alangium Lamarckii Thwaites (einem zu den Cornaceen gehörigen Baume), das in der Wurzel und in der Stammrinde gefunden wird. Letztere soll von den Eingeborenen als sicheres Brechmittel und als Mittel gegen die Tollwut benutzt werden. Das Alkaloid ist l. in A., Ä., Chlf. und Essigäther, unl. in W.; Mineralsäuren, sowie Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure liefern unl. krystallisierbare Salze. Aus saurer Lsg. fällt es mit Alkalien in weifsen Flocken, erzeugt mit den Alkaloidreagenzien Ndd., färbt FRÖHDE's Reagens indigoblau in der Kälte und beim Erwärmen intensiv blau; HNO_3 l. es mit rötlich brauner Farbe. Das $PtCl_4$-Doppelsalz enthält 20,70% Pt. (DMW. 1892. Nr. 52; PZtg. **38**. Sep. v. Vf. 7/1.) PROSKAUER.

L. Portes, *Über einige Pepsine fremden Ursprungs.* Der französische Codex erwähnt das „*Pepsine amylacée*" und das „Pepsine extractive". Das erstere hat das Titre 20, das letztere 50, d. h. 1 g der Präparate vermag 20, bezw. 50 g frisches Fibrin zu verdauen. Vf. bespricht die Darstellung des Pepsins deutschen, englischen und amerikanischen Ursprungs. Die Vorschrift der französischen Pharmakopöe gilt für die filtrierten Lsgg. der Pepsine. Den verschiedenen Darstellungsweisen entsprechen auch die Eigenschaften der gewonnenen Präparate. Da man keine chem. Prüfungsmethoden für die Fermente hat, so mufs man stets die physiologische Wirksamkeit untersuchen. In einem Pepsin fand Vf. 76% unl. organische Substanzen; dasselbe war mit einem Titre von 1000 bezeichnet. Der Vers. lehrte aber, dafs letzteres nur ca. 300 betrug. Wurde 1 g des Präparates mit 100 g W. behandelt, so wurde sogar nur die Hälfte dieses Digestionsvermögens festgestellt, sobald die filtrierte Lsg. darauf geprüft worden war. Das Titre eines unl. oder wl. Pepsins hat also nicht das gleiche Verdauungsvermögen, wie seine wss. Filtrate. Nichtsdestoweniger sind solche Präparate nicht etwa unbrauchbar; es lehrt aber dieses Beispiel, dafs man sich bei der Prüfung nie auf einen einzelnen Vers. verlassen soll, vielmehr sind mehrere Proben anzustellen, und zwar mit dem Originalpräparat u. wss. Lsg. in bestimmten Mengen W. (JPCh. [5.] **27**. 5—10. 1/1.) PROSKAUER.

Wilhelm Filehne, *Über das Hypnal-Höchst.* Das Hypnal ist eine Verb. von 1 Mol. Chloralhydrat mit Antipyrin (**92**. II. 585). Im Handel existieren Präparate unter dem Namen Hypnal, welche chem. und in ihrer Wirkung verschieden sind. Ein Hypnal, F. 194°, war in sd. W. unl. und zeigte weder mit Fe_2Cl_6, noch mit Natriumnitrit Antipyrinreaktion. Dasselbe war $CCl_3—CH<^{OH}_{C_{11}H_{11}N_2O}$ und physiologisch unwirksam. Das Hypnal-Höchst besitzt die Zus. $CCl_3.CH(OH)_2.C_{11}H_{12}N_2O$, schm. bei 67,5°, ist in W. ll., giebt die beiden genannten Rkk. und ist physiologisch wirksam. Die schlafmachende und beruhigende Wirkung hängt nicht von dem Gehalte an Chloralhydrat (45%) allein ab. Die am Tiere eben wirksamen Dosen des Hypnals sind nicht wesentlich höher, als die des Chlorals, während sie mehr als doppelt so grofs sein würden, wenn nur der Chloralhydratfaktor entscheidend wäre. Auch die Erscheinungen selbst sind beim Hypnal andere, wie beim Chloralhydrat.

Zur Anwendung am Menschen kann man Lsgg. 1 : 10 nehmen. Eines Geschmackskorrigens bedarf es nicht; nur bei erheblichen Magenerkrankungen erfolgte Erbrechen. Die nötige schlafmachende Dosis beträgt 1,0—1,5—2 g; die Wirkung tritt nach 30 Minuten ein. Vf. empfiehlt das Hypnal-Höchst als prompt wirkendes Schlafmittel, das aber auch mitunter — wie viele andere Hypnotika — im Stiche lassen kann. (Bkl. **30**. 105—6. 30/1.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Lunge, *Natürliche Soda.* Vf. macht an der Hand von Berichten des amerikanischen Staatsgeologen T. N. CHATARD aufmerksam auf bedeutende Vorkommen natürlicher Soda in den westlichen Staaten Nordamerikas zwischen Sierra Nevada u. Rocky Mountains. Es finden sich dort Salzablagerungen und besonders eine grofse Zahl alkal. Seen, von denen er zum Teil eigene Analysen veröffentlicht. Dieselben enthalten meist neben Soda, die nach CHATARD als $^4/_3$-Carbonat Na_2CO_3, $NaHCO_3$. $2H_2O$ vorkommen soll, wechselnde Mengen von NaCl und Na_2SO_4, teils in solcher Menge, dafs eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation nicht lohnt. Einige Seen enthalten fast ausschliefslich Na_2SO_4. Man hat versucht, dasselbe an Ort und Stelle nach dem Leblancverf. auf Soda zu verarbeiten, wegen des hohen Wassergehaltes des krystallisierten Glaubersalzes ist die Fabrikation jedoch nicht rentabel.

Das wichtigste Vorkommen ist der alkal. See Owens Lake, Inyo County, Californien. Derselbe ist 17 engl. Meilen lang, 9 Meilen breit, in der Mitte 15,5 m tief und enthält nach ungefährer Schätzung 40—50 Millionen t Soda. Sein W. enthält im Liter:

SiO_2	0,220 g	NaCl	29,415 g
$Al_2O_3.Fe_2O_3$	0,038 g	Na_2SO_4	11,080 g
$Na_2B_4O_7$	0,475 g	Na_2CO_3	26,963 g
$CaCO_3.MgCO_3$	0,055 g	$NaHCO_3$	5,715 g
KCl	3,317 g		

Das W. wird in einer Reihe grofser Becken der Verdunstung überlassen, die zuerst auskrystallisierende Rohware wieder in frischem Seewasser gelöst und das Becken mit konz. Lauge aus dem vorhergehenden Becken aufgefüllt. Die so hergestellte Lsg. enthält viel weniger Chlorid und Sulfat als die ursprüngliche Lauge und giebt, in kühlerer Jahreszeit schon ziemlich reine „beste Ware“ von ungefähr 46% Na_2CO_3, 36% $NaHCO_3$, 16% H_2O. Beim Calcinieren kommt man auf eine Soda von 94—97%.

Chatard hat durch eine Reihe von Verss. festgestellt, dafs für das Auskrystallisieren der Soda aus gemischten Salzlaugen die Verhältnisse am günstigsten liegen, wenn auf eine bei 31° gesättigte Sodalsg. (30% Na_2CO_3) etwa ein Drittel vom Gewichte der gelösten Soda an NaCl kommt.

Allen Vorkommnissen natürlicher Soda ist nach Vf. gemeinsam: ein trockenes Klima und Mangel an Abfluſs der betreffenden Seen. Durch die starke Verdunstung kommt so im Laufe der Jahre die starke Anreicherung der Salze im See zu stande. Der in Owens Lake einmündende Fluſs enthält beispielsweise nur erst 0,342 g Na_2CO_3 im Liter. Eine Vermehrung der Soda auf Kosten des Sulfates und Chlorides findet nach Chatard-Abich und Hooker-Sichenberger (ChZ. **92**. 1691) auch durch die Pflanzenwelt, vornehmlich durch Algen statt. Die rote Farbe vieler alkal. Seen, auch in Nordamerika, rührt von der Ggw. kleiner Krebse (Artemisia salina Leach) her. (ZAng. **93**. 3—11.) Muhlert.

W. Hampe, *Der Arsen- und Antimongehalt oberharzer Erze.* Man glaubte bisher, dafs die Erze des Oberharzes (Clausthal, Grund) im Gegensatz zu den Andreasberger Erzen von *Arsen* frei seien. Die Unters. von Schwefelkies, Kupferkies und Zinkblende aus dem Grunder Revier ergab 0,001—0,008% As; ein Fahlerz von Bergwerkswohlfahrt enthielt 0,13%. Die zahlreichen Proben Bleiglanz ergaben immer bei Anwendung von 100 g mehr oder minder starke Spiegel von Arsen, aber niemals eine wägbare Menge. Das für die Unterss. verwandte H_2S-Gas wurde nach **91**. I. 276 gereinigt. Der Antimongehalt des Bleiglanzes schwankt von 0,25—0,5%; die Annahme, dafs *Bleischweif* durch höheren Antimongehalt charakterisiert sei, ist irrig. Pyrit, Kupferkies und Blende enthalten nur 0,01, 0,02 und 0,04% Sb. (ChZ. **17**. 66—67. 18/1. Clausthal. Bergakademie.) Bodländer.

H. Schulze, *Über die am Bauersberge vorkommenden Sulfate.* Singer hat in einer in Würzburg verfertigten Dissertation (1879) vom Basalttuff des Bauersberges bei Bischofsheim vor der Rhön eine Reihe von neuen Sulfaten beschrieben u. deren Analysen mitgeteilt. Aus den von Singer angegebenen Zahlen berechnen sich aber andere Wassergehalte als dieser angiebt; für *Keramohalit* 22,6 statt 24 für *Plagiocitrit* 7,38, statt 9 und für *Klinophaeit* 5,83 statt 5 Mol. H_2O. Zur Entfernung des hygroskopischen W. bewahrte Singer die Sulfate bis zur Erreichung konstanten Gewichtes über konz. H_2SO_4 auf. Da die Mineralien aber bis drei Monate über der H_2SO_4 standen, ehe sie konstantes Gewicht erreichten, so ist es wahrscheinlich, dafs dabei auch Konstitutionswasser weggegangen ist. Rechnet man das „hygroskopische“ W. als zur Konstitution der Mineralien gehörig, so ergeben sich die folgenden Formeln:

Rötlichweifser Alaun (Keramohalit?)		$RSO_4 + R_2(SO_4)_3 + 28H_2O$.
Plagiocitrit	„	$RSO_4 + R_2SO_6 + 10H_2O$.
Klinophaeit	„	$5RSO_4 + R_2O_3.3H_2O + 11H_2O$.
Wattevillit	„	$RSO_4 + 7H_2O$.

Bei der analytischen Unreife SINGER's kann auf dessen Auffindung geringer Mengen Blei, Wismut, Kupfer, Arsen, Antimon etc. im Basalte vom Bauersberg kein Wert gelegt werden. (ChZ. **17**. 68. 18/1. Santiago de Chile. Nov. 1892.) BODL.

W. Hampe, *Mitteilungen aus dem königlichen Laboratorium zu Clausthal.* Eine *krystallisierte Speise* stammte vom Schlackenschmelzen auf der Andreasberger Silberhütte und bestand aus Nadeln und Blättchen, die nach KLOCKMANN rhombisch sind ($a:b:c = 0{,}7467:1:0{,}8098$. Die Zus. der Krystalle ist:

Pb	Cu	Sn	Sb	As	Bi	Fe	Ni	Zn
66,84	18,37	10,69	3,60	Spur	Spur	0,22	0,13	0,04.

Unter der Annahme, dafs sich Sb und Sn isomorph vertreten können, würde daraus sich die Formel $(PbCuFeNiZn)_5SbSn$ ergeben. — Ein *krystallisiertes Cuproarsenat* fand sich zwischen Sau und Herd eines Flammenofens in Oker, der zur Erzeugung von Schwarzkupfer gedient hatte. Das Prod. bestand aus dünnen Blättchen von rhombischem Habitus und deutlichem Pleochroismus aus dunkelgrün in leicht gelblich grün. Eine nähere optische oder eine geometrische Untersuchung war wegen der Dünne der vielfach mit einander verwachsenen Blättchen nicht möglich und für die quantitative Analyse reichte das Material nicht aus. — *Ferromangan* wurde verschiedenen Stellen eines Gufsstückes entnommen. Am nächsten der Oberfläche safsen Krystallnadeln und dort betrug der Mangangehalt 82,82%; 15 mm tiefer betrug der Mangangehalt 81,97, an zwei anderen Stellen 81,10 u. 80,17%. (ChZ. **17**. 99. 25/1.) BODLÄNDER.

J. H. L. Vogt, *Nickelvorkommen u. Nickelproduktion.* Von Nickelerzen spielten *Arsenverbindungen* in der Mitte dieses Jahrhunderts in Deutschland (Sangerhausen) und Österreich (Dobschau, Leogang, Brixlegg) eine Rolle. *Sulfiderze* finden sich namentlich im Sudburydistrikt in Canada und bestehen hauptsächlich aus einem Magnetkies mit 3—3,5% Co und Ni. Die Erze sind als Grenzfaciesbildung eines massigen Gabbrogesteins aufzufassen; sie enthalten 1 Tl. Co auf 5—40 Tle. Ni. Die skandinavischen Erze sind ebenfalls nickelreicher Magnetkies mit Eisennickelkies und kommen in Beiern in Nordland als magnetische Aussonderungen basischer Eruptivgesteine vor. Der Magnetkies enthält bis zu 11% Ni u. Co. Die canadischen wie die skandinavischen Erze enthalten Kupfer. *Silikaterze* finden sich namentlich in Neukaledonien (*Garnierit*), Oregon, Texas, Nordkarolina, Ural, Schlesien und sind durch Lateralsekretion aus nickelhaltigem Serpentin gebildet. In Neukaledonien wird der Garnierit von Asbolan begleitet. Deutschland u. Österreich-Ungarn produzieren jährlich höchstens 100 t Nickel, Norwegen 62 t, Schweden 5—7 t, Neukaledonien 960 t, die nordamerikanische Union 41 t, Canada 1800 t (im Jahre 1891; 1890 607 t). Der hauptsächlichste Verbrauch des Metalls ist für Nickelstahl. Die Preise für Nickel waren infolge des deutschen Münzbedarfs am höchsten 1874—76 (22,5—23,6 M für 1 kg) u. betragen jetzt 4—5 M für 1 kg. Canada u. Norwegen haben fast gleich hohe Produktionskosten; Kaledonien hat die Erze bisher nicht rentabel verhütten können. (Kristiania 1892; BHZ. **52**. 13—15. 13/1. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

I. T. de Bell, *Analyse von Cuproplumbit von Butte City, Montana.* Das Mineral ist amorph, von blauschwarzer Farbe, unebenem Bruch, D. 5,39 und Härte 2,5. Es enthält:

	Cu	Pb	S	SiO_2
Prozente	61,32	18,97	17,77	1,58
Atomverhältnis	10,51	1,00	6,01.	

Die Formel ist demnach angenähert $5Cu_2S.PbS$. Berechnet man D. des Minerales unter der Annahme, daſs es ein Bleiglanz wäre, dessen Blei gröſstenteils durch Kupfer ersetzt wäre, ohne das Molekularvolum zu verändern, so erhält man den Wert 5,45, bei der umgekehrten Annahme, daſs es ein Kupferglanz mit teilweisem Ersatz von Kupfer durch Blei wäre, den Wert 6,16. Der gefundene Wert giebt nach Korrektion für den beigemengten Quarz 5,43 u. macht die Annahme wahrscheinlich, daſs das Mineral zum Bleiglanz gehöre. (AmCh. **14**. 620—21. Dez. 1892. Univ. of Virginia.) Bodl.

Archibald Jones, *Analyse von elektrischem Galmei von Wythe County, Virginia.* Krystalle, die auf derbem Kieselgalmei saſsen, hatten die Zus.:

	SiO_2	ZnO	H_2O
	25,33	67,15	7,47
Berechnet für $Zn_2SiO_4 + H_2O$	25,0	67,5	7,5.

Die Krystalle sind also sehr reines *Kieselzinkerz*. (AmCh. **14**. 621. Dez. 1892. Univ. of Virginia.) Bodländer.

Ino T. De Bell, *Analyse von Statuenmarmor von Rutland, Vermond.* Der Marmor enthält 99,536% $CaCO_3$, 0,174% $MgCO_3$, 0,167% SiO_2, 0,062% $(AlFe)_2O_3$, 0,065% Na_2O, 0,004% K_2O. (AmCh. **14**. 626—27. Dezember 1892. Univ. of Virginia.) Bodländer.

M. B. Corse und **Chas. Baskerville**, *Analysen von Glaukonit von Hanover County, Virginia.* Grünsandmergel, welcher in Virginia sehr groſse Flächen einnimmt, hinterläſst beim Schlämmen Glaukonit, der nach mikr. Untersuchung Quarz enthält u. auſserdem grüne Substanz von wechselnder Intensität der Färbung. Eine mechanische Absonderung reinen Materials war nicht möglich. Die Substanz ist unl. in Säuren, wird aber durch Glühen unter Wasserverlust in Säure l. Im geschlossenen Glasrohr erhitzt, wird die Substanz schwarz; D. 2,83. Die Zus. zweier Proben war:

SiO_2 gebunden	Quarz	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
1. 47,45	2,76	7,33	12,03	9,43	2,90	0,57	5,75	0,42	9,85
2. 43,34	8,22	6,62	15,16	8,33	0,95	0,62	4,15	1,84	10,32.

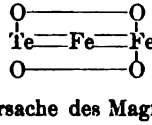
(AmCh. **14**. 627—28. Dez. 1892. Univ. of Virginia.) Bodländer.

W. N. Berkeley, *Analyse von Paranthit von Clay County, Nordkarolina.* In einem zwischen Chrysolith und Hornblendegneiſs liegenden, sechs Fuſs mächtigen Gange, der auf Korund ausgebeutet wird, finden sich Korund, zersetzter Albit, Korundophilit, Chlorit, Vermiculit u. andere chloritartige Mineralien und in der Gangmitte kuglige Aggregate eines bläulich grauen Minerals, das der Vf. nach den Ergebnissen der Analyse für identisch mit dem *Paranthit* von Pargas hält. D. 2,75, Härte 5,5.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O
Prozente	47,54	34,03	17,23	1,82	1,02
Sauerstoffverhältnis	4,7	3	1		

(AmCh. **14**. 628. Dez. 1892. Univ. of Virginia.) Bodländer.

Stephen H. Emmens, *Die Konstitution von magnetischen Oxyden.* Der Vf. hält es nicht für möglich, daſs das Magneteisen eine binäre Verb. von Fe_2O_3 mit FeO sei, sondern glaubt, ihm die beist. Konstitution zuschreiben zu müssen.



Das nicht direkt an Sauerstoff gebundeen Fe-Atom soll die Ursache des Magnetismus des Magneteisens sein. (JACh. **6**. 583—88. Okt. 1892.) Bodländer.

Istrati, *Analysen einiger Handelsvarietäten von Seesalz von Rufsland, von Fochis und von Italien:*

	NaCl	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	Na_2SO_4	H_2O	Unl. Rückst.
Fochis in Griechenl.	94,283	0,695	0,217	0,540	—	—	4,098	0,040
Italien	94,446	0,839	0,331	0,760	—	—	3,451	0,143
Odessa I. Qualität	96,502	1,743	—	0,048	0,035	—	1,196	0,255
„ II. Qualität	96,487	1,751	—	0,091	0,025	—	1,075	0,381
Astrachan, feinste Qualität . . .	97,809	1,750	—	0,005	0,030	—	0,448	0,034
I. Qualität . . .	96,550	0,595	—	0,194	—	0,022	2,471	0,063
II. Qualität . . .	97,067	1,862	—	0,372	0,022	—	1,631	0,139

(Buletinul societatii de sciinte fizice 1892. Heft 7. u. 8; Ö. **41**. 7.) BODLÄNDER.

A. Saytzeff, *Geologische Skizze der Goldseifen im Flufssystem der Balyksa im Kusnetzk'schen Kreise des Gouvernements Tomsk.* Das Gold findet sich im Flufsgebiete der Balyksa, eines linken Nebenflusses des Tom. Im Gebiete treten Kalksteine, Thon und Talkschiefer, Granite, Diorite, Porphyre, Diabase, Diabas- und Uralitporphyre und schieferartige Gesteine auf. Die Goldseifen, in denen ein brauner Thon vorherrscht, erreichen eine Mächtigkeit von bis zu 14 Metern, und $^1/_8$—$^2/_3$ der Dicke sind goldführend. Das Gold wird von *gediegen Wismut* begleitet. Das geologische Alter der goldführenden Schichten ist nach den fossilen Überresten (Mammut, Nashorn etc.) posttertiär. Im Flufsbette finden sich häufig Quarzblöcke und Gerölle mit Goldeinschlüssen; es scheint, dafs die Zerstörung von Quarzgängen, deren Muttergestein teils Schiefer, teils Diorite sind, das Material für die Seifen geliefert haben. (Tomsk 1892. [russisch mit deutschem Anhang]; BHZ. **52**. 15. 13/1.) BODLÄNDER.

C. Engler, *Über die Bildung des Erdöls.* Nach einer Beleuchtung der chem. Zus. der Erdöle verschiedener Herkunft unterzieht der Vf. die über die Entstehung des Erdöls aufgestellten Hypothesen einer Besprechung. Gegen die MENDELJEFF'sche Anschauung, dafs das Erdöl durch die Einw. von W. auf das Kohlenstoffeisen des Erdkerns entstehe, spricht der Umstand, dafs das von der Oberfläche eindringende W. verdunstet sein müfste, ehe es an den feurigen Erdkern gelangt. Auch könnte das Petroleum von seiner Entstehungsstelle nur durch Dest. in die höheren Schichten gelangen, und dabei müfste eine Sonderung der höher und niedriger sd. Bestandteile eintreten, die in Wirklichkeit nirgends beobachtet werde. Ferner sollte man, wenn die MENDELEJEFF'sche Anschauung richtig wäre, Erdöl vorzugsweise in Spalten und Rissen vulkanischer Gesteine erwarten, während die Vorkommen in den Karpathen beweisen, dafs gerade dort, wo vulkanische Bildungen sich finden, kein Petroleum vorhanden ist. Die Schlammvulkane, die sich in Apscheron bei den Erdöllagern finden, sind keine eigentlichen Vulkane, sondern oberirdische Bildungen. Wäre Erdöl bei hoher Temperatur entstanden, so müfste es aromatische Verbb. enthalten, wie sie aus den KW-stoffen der Fettreihe bei hoher Temperatur entstehen; diese sind aber gar nicht oder nur in sehr geringer Menge in den Erdölen enthalten. Endlich hat ROSCOE darauf hingewiesen, dafs unter den von MENDELEJEFF angenommenen Bedingungen das flüchtige Eisencarbonyl, $Fe(CO)_5$, entstehen und dem Petroleum beigemengt sein müfste, was aber nicht der Fall ist. Noch unwahrscheinlicher sind die Annahmen von ROSS (**92**. I. 100) und die kosmische Entstehung des Erdöls, die SOKOLOFF für möglich hält. Nach SOKOLOFF wären die KW-stoffe, die ersten Verbb. von C und H, die bei der Entstehung des Sonnensystems sich bildeten und gleichsam das Ausgangsmaterial der übrigen organischen Substanzen gewesen wären. Die KW-stoffe hätten sich in der weichen Erdmasse gelöst und beim Erstarren wieder ausgeschieden. Gegen diese Annahme spricht ebenso wie gegen die von MENDELEJEFF die hohe Temperatur, die bei der Bildung des Petroleums nicht obgewaltet haben

kann. — Gegen die Bildung des Erdöls aus Pflanzen ist als wichtigstes Argument anzuführen, daſs Petroleumlagerstätten fast durchgängig von Kohlelagern entfernt sind, während beide in genetischem Zusammenhang stehen müſsten, wenn Pflanzenteile die Muttersubstanzen des Erdöls wären.

Für die vom Vf. begründete Annahme der Entstehung von Erdöl aus tierischem Fett läſst sich die Ggw. von Erdöl in den Kammern von Orthoceratiten des canadischen Trentonkalkes anführen, sowie die Bildung von Erdöl in den Korallenbänken des roten Meeres. Überall wo Erdöl auf primärer Lagerstätte gefunden worden ist, sind tierische Reste zugegen. Der Vf. beschreibt seine bekannten Verss. (**88**. 987), durch die es ihm gelungen ist, bei Dest. von Thran unter Druck ein Prod. herzustellen, das dem Erdöl sehr ähnlich ist. Wahrscheinlich kann nicht nur Wärme u. Druck, sondern auch Druck allein Fette in Erdöl umsetzen; wenigstens spricht hierfür das Vorkommen unverseifbarer Bestandteile in fettem Schmieröl, welches wiederholt dem starken Druck der Axe unterlegen ist. Die fast völlige Abwesenheit von stickstoffhaltigen Substanzen im Erdöl rührt daher, daſs die Eiweiſsstoffe viel eher zerstört wurden, als die Umsetzung des Fettes begann. Eiweiſsstoffe sind weit weniger beständig als Fett, und das Leichenwachs ist kein Umwandlungsprod. des Eiweiſses, sondern das nach Verwesung des Eiweiſses isolierte Fett des Leichnams. Die Abwesenheit von Paraffin im künstlichen Erdöl kann nicht mehr als Grund gegen des Vfs. Annahme geltend gemacht werden, da es kürzlich gelungen ist, Paraffin aus Thrandrucköl zu isolieren. (BÖF. **14**. 93—100. [4/6.* 92.].) BODL.

Carl Ochsenius, *Zur Entstehung des Erdöles.* In einer persönlichen Bemerkung gegen die Angriffe H. HÖFER's (S. 128) teilt Verfasser mit, daſs man schon 1865 in Nordamerika den Namen *coal oil* durch *coral oil* zu ersetzen angefangen habe, und daſs Vf. den animalischen Ursprung des Erdöls unter dem damals neuen Gesichtspunkte der Mitwirkung der Mutterlaugensalze 1882, also vor dem Erscheinen des HÖFER'schen Werkes im Jahre 1883 vertreten habe. (ChZ. **16**. 1923.) HEFELM.

S. Kolotow, *Über die Zusammensetzung der Salzmasse des Schwarzen Meeres.* Im Juni und Juli 1890 wurden an verschiedenen Punkten des Schwarzen Meeres und aus verschiedenen Tiefen 6 Proben W. genommen, die Vf. im März 1891 analysierte. Er fand bei zunehmender Tiefe beträchtliche Zunahme des Gesamttrockenrückstandes, während das Verhältnis der einzelnen Salze in verschiedenem Grade wechselt. Erstere Thatsache schreibt Vf. zum Teil der Einw. der Zuflüsse und atmosphärischen Ndd. zu; da aber eine solche in bedeutenderer Tiefe — 600—5400 Fuſs — abnehmen und schlieſslich ganz aufhören muſs, und zudem die verschiedenen Basen in einem mit dem Molekulargewicht wechselnden Verhältnis in tieferen Schichten zunehmen, sieht Vf. den Grund hauptsächlich im Einfluſs der Schwerkraft, für welchen er eine Bestätigung gefunden zu haben glaubt. (Ž. [1.] **24**. 77—89. 6/2.* 92. [Dez. 1891].) WIHTOL.

V. v. Türin, *Zur Frage über den Einfluſs der Schwerkraft auf die Konzentration von Lösungen.* Vom Vf. der vorst. Abhandlung veranlaſst, unters. Vf. die von jenem bei der Analyse des Schwarzmeerwassers erhaltenen Zahl fand aber, daſs dieselben mit der von ihm aufgestellten mit der von GOUY und CHAPERON identischen, der THOMSON'schen nahekommenden Formel nicht in Einklang zu bringen sind. Vorläufige Mitteilung. (Ž. [5.] **24**. 90—91. 6/2.* 92.) WIHTOL.

Technische Chemie.

Carl Bischof, *Über Magnesiaziegel.* Zur Fabrikation der Magnesiaziegel wird vorzugsweise der Magnesit aus dem Veitschthale benutzt, der 90—96% $MgCO_3$, 0,5

bis 2,0% $CaCO_3$, 3—6% $FeCO_3$, 1% SiO_2 und 0,5% MnO enthält. Der magnesiareichere Magnesit von Euboea ist deshalb weniger verwendbar, weil das Eisen fehlt, welches im steirischen Magnesit Sintern bei hoher Temperatur ohne Schmelzen bewirkt. Der Magnesit muſs heftig und wiederholt durchgebrannt werden, um eine unveränderliche M. zu liefern. Beim Brennen tritt eine lineare Schwindung von 25% ein. Da der totgebrannte Magnesit nicht geformt werden kann, muſs derselbe gepulvert und mit einem Bindemittel versetzt werden. Als solches benutzt man die schwach gebrannte kaustische Magnesia, von der ein Maſsteil mit zwei Maſsteilen totgebrannter Magnesia gemischt wird. Man rührt mit Chlormagnesiumlsg. an, und formt die M. unter hohem Druck in Ziegel. Magnesiasteine halten zuweilen ohne jede Veränderung Platinschmelzhitze aus, in Berührung mit Thon tritt aber schon bei 1600—1700° Schmelzen ein. Von den Basen wirkt reine Thonerde am schwächsten als Schmelzmittel, stärker Kalk, noch stärker Eisenoxyd. Die Magnesiaziegel werden für den Entphosphorungsprozeſs des Eisens sowie in Blei- und Antimonhütten benutzt. (Ö. **41**. 27—30. 21/1. Wiesbaden.) BODLÄNDER.

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, *Über die elektrolytische Darstellung von Chlor und Soda.* Der elektrolytischen Gewinnung von Chlor u. Soda aus Kochsalz standen bisher als Hauptschwierigkeiten entgegen, daſs ein geeignetes Diaphragma fehlte, welches bei genügend geringem Widerstand die Vereinigung von Chlor- und Natronlauge verhinderte, und daſs widerstandsfähige Anoden fehlten. In neuerer Zeit scheint man der Lsg. dieser beiden Probleme näher gerückt zu sein. Insbesondere konnten die Vff. über zwei Verfahren, das von GREENWOOD u. das von LE SUEUR, aus eigener Erfahrung berichten. Bei dem ersteren Verfahren besteht der Apparat aus einem rechtwinkeligen Raume aus Schiefer oder einem anderen Material, der durch Diaphragmen in Abteilungen zerlegt ist. Diese Diaphragmen werden aus V-förmig angeordneten Balken aus Glas oder Schiefer zusammengesetzt, die in einem Mahagonirahmen befestigt sind, und deren Zwischenräume durch Asbest ausgefüllt sind. Auf der einen Seite des Diaphragmas befindet sich die aus Eisen bestehende Kathode, auf der anderen die Anode, welche aus Stücken harter Retortenkohle zusammengesetzt sind, die durch Imprägnation mit Teer und starke Erhitzung verkittet sind. Die Innenseite der Anode ist für die Stromleitung mit Letternmetall ausgefüllt. Die Kathoden und Anoden jeder Elektrolysierbatterie sind nebeneinander, die Batterien selbst hintereinander geschaltet. Das Chlor wird besonders aufgefangen, die Natronlauge wird eingedampft und von dem unzersetzten Salz befreit.

Bei dem Verfahren von LE SUEUR besteht die Elektrolysierbatterie aus einem eisernen Gefäſs mit geneigtem Boden, auf welchem die Kathode liegt. Dieselbe besteht aus einem Eisenring, der mit mehreren Stücken Eisendrahtnetz ausgefüllt ist. Auf der Kathode ruht das Diaphragma, welches aus einer Pergamentpapierschicht und einer doppelten Asbestschicht besteht, die durch koaguliertes Blutalbumin mit einander verkittet sind. Auf das Diaphragma kommen irdene Gefäſse mit offenem Boden, die durch ihr eigenes Gewicht wasserdichten Abschluſs bewirken und in ihrem Inneren die Anoden enthalten. Letztere bestehen aus Stücken von Retortenkohle, die durch Blei verkittet sind. Man bringt in das äuſsere Gefäſs eine gesättigte Kochsalzlsg. und füllt dieselbe auch in die inneren Gefäſse, so daſs sie in ihnen $^1/_2$ Zoll höher steht als auſsen, damit keine Lsg. von auſsen nach innen dringen kann, was störender ist als das umgekehrte. Die Diaphragmen müssen alle 48 Stdn. erneuert, die Anoden wegen des Verbrauchs immer nachgeschoben und nach 6—8 Wochen erneuert werden, wobei das Blei umgeschmolzen und immer von neuem benutzt werden kann.

Die Kosten einer Dampfpferdekraft in der Stunde berechnen die Vff. zu etwa 1 Penny. 2400 Dampfpferdekräfte liefern 2000 elektrische Dampfpferdekräfte. Da

die Spannung in den Zersetzungszellen zweckmäfsig nicht unter $4^1/_2$ Volt beträgt, so liefern 2000 elektrische Pferdekräfte nach Abrechnung von 20% auf Verluste gegen 331 555 Ampères, und durch diese werden in 24 Stunden 8,3 Tonnen Chlor, resp. 22,43 Tonnen Bleichkalk und 9,378 Tonnen Ätznatron oder 12,426 Tonnen Soda produziert. Die Kosten dieser Fabrikation würden sich auf 153 Pfund belaufen, der Marktwert der Produkte beträgt 239—280 Pfund. Das Verfahren von Le Sueur ist in Rumford Falls in den Vereinigten Staaten im Betriebe mit einer Produktion von täglich 3 Tonnen Chlorkalk. (Vgl. Hempel **89**. II. 1401.) (JSI. **11**. 963—64. 31/12. London Section. [5/12.*] 92.) Bodländer.

S. Weinwurm, *Über die Ursache der Bildung von Eisenrost.* Einige Schienenunterlagsplatten, die sehr schnell rosteten, enthielten 98,43% Fe, 0,08 Graphit, 0,33 chem. geb. C, 0,20 Mn, 0,14 Si, 1,08 S, 0,04 P und Spuren Kalk und Magnesia. Die rasche Rostbildung ist auf den hohen *Schwefelgehalt* zurückzuführen. (ChZ. **17**. 100—1. 25/1.) Bodländer.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **J. F. V. Isaac**, *Über die Darstellung von Essigsäure aus den Kohlehydraten.* Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 110° wurden aus Rohrzucker 7,5%, aus Hydrocellulose 14,0% *Essigsäure* gebildet. Bei Temperaturerhöhung stieg die Ausbeute. Bei 48stünd. Erhitzung auf 150—200° wurden erhalten aus Rohrzucker 46,0%, aus Hydrocellulose 19,5%, aus Jute 15,0% und aus Holz 18,0%. Es ergiebt sich hieraus, dafs die von Lunge vorgeschlagene Bestimmung der Cellulose im Holz durch Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 185° nicht richtige Werte geben kann, da die Cellulose hierbei angegriffen wird. Bei 200—250° wurden aus fast allen Kohlehydraten gegen 33% Essigsäure erhalten. Diese Ausbeute war zu erwarten, wenn die Essigsäure sich nur aus dem $CO.CH_3$-Reste eines aus 6 C-Atomen bestehenden Kohlehydrats bildet. Aufser der Essigsäure treten 2—3% freier Wasserstoff auf, also $^1/_3$—$^1/_2$ des Gesamtwasserstoffs des Kohlehydrats. *Oxalsäure* entsteht in gröfserer Menge aus den komplexen als aus den einfachen Kohlehydraten, nämlich 12,5% aus Zucker, 41,7% aus Hydrocellulose, 53,3% aus Jute und 58,0% aus Buchenholz. Die Ausbeute an Essigsäure wird durch die Ggw. oxydierender Substanzen vermehrt, so entstanden bei 48stündigem Erwärmen von 1,8 g Hydrocellulose, 4 g NaOH und 4 g Fe_2O_3 (in Form des frisch gefällten Hydroxyds), 42% Essigsäure, bei Abwesenheit des Eisenoxyds nur 20%. Es erklärt sich hieraus, weshalb beim Bleichen von Leinen und Baumwolle häufig infolge gemeinsamer Einw. von Kalilauge und Eisenoxyd das Gewebe angegriffen wird.

Erhitzt man ein Gemisch von 2 Teilen Rohrzucker, 4 Teilen Ätzkali und 2 Teilen Salpeter mit so viel W., als nötig ist, um das Ganze gut zu mischen, schnell auf 140 bis 150°, so tritt Explosion ein. Wenn man aber längere Zeit auf 120—140° erhält, so kann man die Zers. bei 200—250° beenden, ohne dafs stürmische Rkk. vor sich gehen. Es entstanden hierbei 40% Essigsäure u. 2,5% *Cyanwasserstoff*. — Gärungsmilchsäure giebt bei Erhitzung mit Kalilauge 28% Essigsäure, Phloroglucin 50%. Glycerin giebt keine Essigsäure. — Die Ausbeute an Essigsäure bei der Zers. von Kohlehydraten nimmt zu, wenn das Verhältnis von Alkali zu Kohlehydrat steigt; Kalilauge wirkt stärker als Natronlauge. — Das Verfahren von Higgin (**92**. II. 1014), aus den Abfalllaugen vom Kochen des Espartograses Natriumacetat zu gewinnen, verdient für die Papierfabrikation Beachtung. (JSI. **11**. 966—69. 31/12. London Section [5/12.*] 92.) Bodländer.

G. Düll, *Über die wasserlöslichen Kohlehydrate des Malzes und der Gerste.* Jalowetz glaubt, in den kalten wss. Auszügen des Malzes Dextrin gefunden zu haben. Jedoch schien dem Vf. dieses Ergebnis nicht durchaus sichergestellt zu sein, und es wurde deshalb die Natur der in k. W. löslichen Kohlehydrate des Malzes nochmals untersucht. Bei der Extraktion von Darrmalz mit 80%igem A. im kochen-

den Wasserbade wurde neben Eiweifs und Fett ein süfsschmeckendes Prod. erhalten, das durch Dialyse in mehrere Fraktionen zerlegt wurde, die mittels der Polarisation, Reduktion und der Osazonprobe untersucht wurden. Es liefs sich an l. Kohlehydraten nur *Rohrzucker* und *Invertzucker* nachweisen. Da durch die Behandlung mit h. A. die Diastase unwirksam geworden war, konnte dieselbe bei der nachfolgenden Behandlung des Extraktionsrückstandes mit k. W. den Extrakt nicht mehr verändern. Es wurde der wss. Auszug wie vorher der alkoh. untersucht und dabei aufser Rohr- u. Invertzucker nur ein in A. unl. Gummi, das *Galaktoxylan*, erhalten. Dasselbe zeigte keine Jodreaktion, keine Reduktion, starke Rk. mit Phloroglucin u. HCl und gab mit Kupfersulfat die charakteristische blaue Gummikupferoxydverb. *Dextrin* war nicht zugegen. Der Invertzucker ist nicht nur im Darrmalz, sondern auch schon im Grünmalz vorhanden, aus welchem er durch 0,2%ig. NH_3 ausgezogen werden kann, welches die Säure neutralisiert und das Ferment unwirksam macht. Gerste enthält eine nicht reduzierende Zuckersubstanz, die vermutlich mit Rohrzucker identisch ist. Mit Jodlsg. geben Gersten- und Malzauszüge sehr schöne *Cholinreaktion*. (ChZ. **17**. 67—68. 18/1. u. 100. 25/1. Im Auszuge. ZBr. [2.] **16**. 13—14. 13/1.)

BODLÄNDER.

Patente.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Piperazin*. In dem durch das Hauptpatent Nr. 60 547 geschützten Verfahren kann man an Stelle der Dinitroso-, der Di-, Tri-, Tetra-, Penta- u. Hexanitroderivate des Diphenyl- und Ditolylpiperazins auch die Di-, Tri- und Tetrasulfosäuren der bezeichneten Piperazine zur Herstellung des Piperazins anwenden, ohne im übrigen von dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren im wesentlichen abzugehen. Die erwähnten Sulfosäuren werden am zweckmäfsigsten durch langes Erhitzen mit starker rauchender Schwefelsäure hergestellt, um ein möglichst hoch sulfuriertes Prod. zu erhalten. Eine Trennung der einzelnen Sulfosäuren ist unnötig. (Pbl. **13**. 1057. DRP. 65 347. 18/1. 91. — II. Zus.-Pat. zu 60 547. 14/9. 90.; C. **92**. I. 360 und I. Zus.-Pat. zu 63 618; C. **92**. II. 1056.)

M. M. Rotten, Berlin, *Darstellung eines lockeren Magnesiumcarbonats aus Ammoniummagnesiumcarbonat*. Ammoniummagnesiumcarbonat, durch Fällung von Chlormagnesiumlsg. vermittels kohlensauren Ammoniaks oder Ammoniaks u. Kohlensäure erhalten, wird in einem mit Kondensator, Luftpumpe u. Bewegungsvorrichtung versehenen Trockenapparat unter Anwendung eines Vakuums möglichst gleichmäfsig einer Temperatur von 60—70° ausgesetzt. Aus dem Doppelsalz entweicht ein Gemisch von Ammoniak, Wasserdampf und Kohlensäure zum Kondensator, an dessen Kühlflächen die Dämpfe niedergeschlagen werden und auf diese Weise die Wirkung derPumpe unterstützen, während die kohlensaure Magnesia als lockere Masse zurückbleibt. (Pbl. **14**. 20. DRP. 65 582. 20/8. 91.)

K. J. Bayer, Elabuga, Rufsland, *Darstellung von Thonerdehydrat und Alkalialuminat*. Die nach dem Hauptpatente Nr. 43 977 erhaltenen Aluminatlaugen, in denen die molekularen Mengen von Thonerde und Natron sich wie 1 zu 6 verhalten, können nach ihrer Konzentration auf 40—44° B. direkt zum Aufschliefsen von Bauxit verwendet werden. Zu dem Ende wird fein gepulverter Bauxit unter fortwährendem Rühren bei einem Druck von 3—4 Atmosphären und einer Temperatur von 160 bis 172° C. zweckmäfsig mit einer solchen Menge von der Lauge erhitzt, dafs nach der Behandlung eine Lsg. resultieren mufs, welche ein Molekularverhältnis von Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1,75—1,85 zeigt. (Pbl. **14**. 20. DRP. 65 604. 31/1. 92. — Zus.-Pat. zu 43 977. 17/7. 87.; C. **88**. 1431.)

Schlufs der Redaktion: den 7. Februar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. **Nr. 9.** **1. März.**

Apparate.

B. Jaffé, *Laboratoriumsapparat zur Ausführung von Destillationen mit überhitzten Wasserdämpfen.* In den Tubus der Retorte *A* (Fig. 18) ist mittels eines durchbohrten runden Stückes Asbestplatte und Lehm das Thermometer und das 3—4 mm lichte Cu-Rohr *C* eingesetzt. Mit der Luftpumpe saugt man Flamme und Verbrennungsgase des Brenners *D* ein u. hilft im Anfange mit dem Brenner *E* nach. Vorlage *B* ist leer, B_1 und B_2 mit etwas W. gefüllt. Stören die Verbrennungsgase, so nimmt man eine Wasserstofflamme, für die Destillation von Glycerin, Paraffin, Stearinsäure etc ist das nicht nötig. Die Temperatur kann durch Änderung des Wasserstoffstromes, der Flammenhöhe u. der Metallrohrlänge reguliert werden. Bei Bestimmung des Glyceringehaltes in Rohglycerinen erhält man eine Genauigkeit von $^1/_{10}$%. (B. **26**. 123—25. 23/1. [9/1.].) WAGNER.

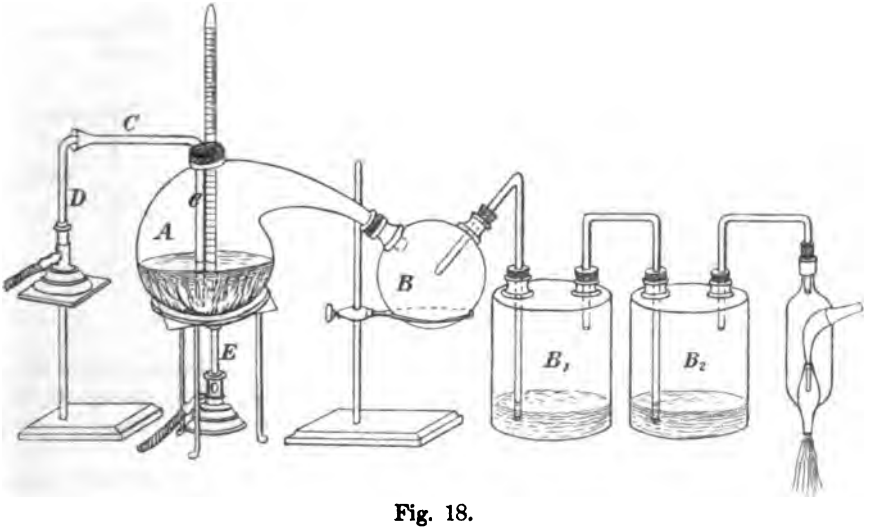


Fig. 18.

R. Ebert, *Über Kupfer- und Eisenblasen für den Laboratoriumsgebrauch.* Die Verwendung kupferner und eiserner Gefäfse in der Laboratoriumspraxis auf den Hochschulen wird unberechtigter Weise zu sehr gescheut, was Vf. als einen grofsen Nachteil betrachtet, zumal im Hinblick auf die spätere Thätigkeit der Praktikanten als technische Chemiker. — Die meisten der bisher gebräuchlichen *Kupferretorten* haben die in Fig. 19 skizzierte Form. Verfasser bevorzugt dagegen die in Fig. 20 dargestellte Form, welche mit Ausnahme des Deckels aus einem Stück gefertigt ist, also keinen eingelöteten Boden, wie Fig. 19, besitzt. Wenn auch die Böden hart mit Messing gelötet werden, so wird die Lötstelle doch bald korrodiert, wenn man nicht

mit ganz neutralen Fll. arbeitet. Zudem hat Form 3 (Fig. 20) noch den Vorteil, daſs wegen der relativ flachen Fl.-Schichten bei Destillationen die Fl. seltener übersteigt. Die Stutzen des flachgewölbten Deckels dienen zur Aufnahme von Siede- oder Übersteigröhren, Thermometer, Sicherheits- oder Dampfleitungsröhren. Der Rand von Deckel und Blase ist durch Eisenreifen verstärkt; die Metallscheiben zur Verb. der Stutzen und Aufsätze mit dem Blasendeckel sind nicht nur genietet, sondern auch noch von aufsen u. innen mit Sn verlötet. — Die Dichtung zwischen beiden Hauptteilen geschieht durch einen angefeuchteten oder mit Leinöl getränktem Pappring, der völlig dicht gegen die Dämpfe von Ä., C_2H_4 etc. ist und Vakuumdruck vorzüglich aushält. Auch Asbestpappe oder Asbestschnur oder Gummiplatten eignen sich als Dichtungsmaterial. Deckel und Blase werden durch 4 (bei Arbeiten im Vakuum durch 6—8) geschmiedete Schraubzwingen zusammengehalten. — In der Blase ist ein Rührwerk angebracht, das aus einem mit Cu-Blech bekleidetem Fe-Stab u. kupfernen, teilweise gitterartig angeordneten Flügeln besteht. Die Führung besorgt eine mit Asbest gedichtete bronzene Stopfbüchse, an deren Stelle auch ein Tubus mit Gummistopfen, in dem der Stab des Rührwerkes leicht drehbar ist, verwendet werden kann. Die

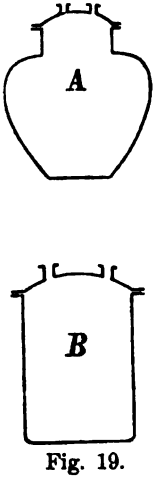


Fig. 19.

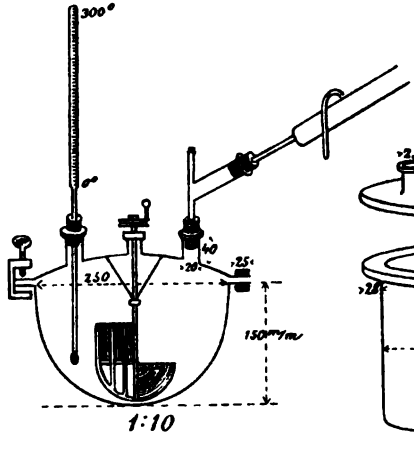


Fig. 20.

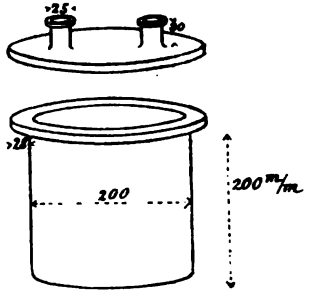


Fig. 21.

Handkurbel des Rührwerkes ist auf einer kleinen messingenen Riemenscheibe montiert, welche letztere durch den Riemen einer kräftigen Wasserturbine bewegt werden kann. Der Apparat ist mit einem Thermometer von R. Götze in Leipzig armiert, dessen ganze Skala aufserhalb der Blase liegt.

Gufseiserne Blasen (Fig. 21) von 5 l Inhalt mit 2 Tuben auf dem Deckel bezieht Vf. von Lauchhammer. Die Dichtung ist dieselbe wie bei der Cu-Retorte. Diese Blasen eignen sich besonders zu Arbeiten mit stark alkal. oder stark sauren Fll. (Darst. von C_2H_4, Amylen etc.), ferner für die Rektifikation von A., Ä., Bzl. etc. unter Zusatz von Säure oder Alkali. (ChZ. **17**. 36—37.) Hefelmann.

Karl Elbs, *Über die zweckmäfsigste Elektrizitätsquelle für chemische Laboratorien.* Wo keine elektrische Zentrale besteht oder keine Dynamomaschine im Gange ist, eignet sich als Elektrizitätsquelle am besten eine Kombination von Thermosäule mit Akkumulatoren. Eine solche wie in Figur S. 66 ist seit zwei Semestern im Freiburger chemischen Laboratorium in zufriedenstellender Thätigkeit. *Th* ist eine Gülcher'sche Thermosäule (**92**. I. 257) von 66 Elementen, Akk_1 u. Akk_2 sind die Akkumulatoren, von denen sich je 4 in zwei bequem tragbaren Holzkästen

befinden (Gewicht im gefüllten Zustande nebst Zubehör etwa 8 kg), u_1 und u_2 sind Umschalter, um die Zellen jeden Kastens nach- oder nebeneinander zu schalten, W ein Widerstandskasten mit Widerständen von 0,1—2 Ω, G ein Galvanometer, C ein Kommutator, um den Strom im Galvanometer für genaue Ablesungen umzukehren. Die Thermosäule verbraucht stündlich 170—180 l Gas (für 3 Pfennige), und ihre mittlere elektromotorische Kraft beträgt 4,1 V. bei einem inneren Widerstande von 0,68 Ω. Die mittlere elektromotorische Kraft einer Akkumulatorzelle beträgt 2,05 V. ihre Kapazität 8 Ampèrestunden, ihr innerer Widerstand 0,05 Ω. Durch Verwendung der Thermosäule allein oder in Kombination mit den Akkumulatoren erhält man folgende elektromotorische Kräfte und innere Widerstände.

	V.	Ω
1. Thermosäule allein	4	0,7
2. Thermosäule mit einer nebeneinandergeschalteten Akkumulatorbatterie unter sich auf Spannung verbunden	6	0,71
3. Thermosäule und beide Akkumulatorenbatterien wie oben	8	0,73
4. Thermosäule und eine Batterie mit nacheinander geschalteten Zellen	12	0,9
5. Thermosäule und eine Batterie mit neben- u. eine mit nacheinander geschalteten Zellen	14	0,91
6. Thermosäule u. beide Batterien mit nacheinander geschalteten Zellen	20	1,10.

Die höchste zulässige Entladungsstromstärke einer Akkumulatorzelle ist 3 A, und deshalb dürfen die höheren Spannungen nur bei Ggw. grofser Widerstände oder elektromotorischer Gegenkräfte angewandt werden. Um beide Batterien vollständig zu laden, mufs die Thermosäule 30 Stunden in Funktion sein. Da die Batterien aber niemals vollständig ausgenutzt werden, genügen die sich von selbst ergebenden Unterbrechungen im Gebrauche wie die Mittagspausen etc. Die Akkumulatoren erleiden keine merkliche Abnutzung und bedürfen nur höchst selten einer Nachfüllung von W. Laboratoriumsdämpfe beeinflussen weder die Thermosäule, noch die Akkumulatoren erheblich und können durch Überdecken eines Tuches in extremen Fällen leicht ferngehalten werden. (ChZ. **17**. 66 und 97—98. 18/1. u. 25/1.)

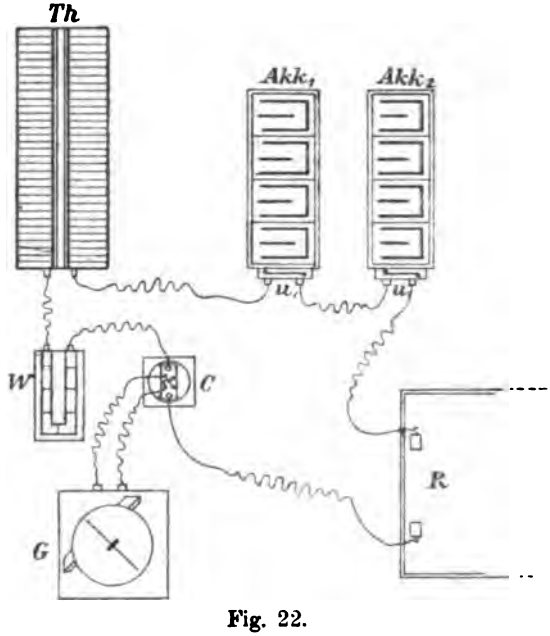


Fig. 22.

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

J. Lewkowitsch, *Über Glycerin.* Durch die Dest. kann Glycerin von einem *Arsengehalt* nicht befreit werden, da das Arsen in dem Glycerin als Arsenigsäureäther

$AsO_2(C_2H_5)$, enthalten ist, u. dieser bei 250° in Arsenwasserstoff u. andere flüchtige Arsenverbb. zersetzt wird, welche mit dem Glycerin übergehen. Das Arsen stammt aus der H_2SO_4 und ist in dem Glycerin nicht enthalten, wenn dasselbe durch Verseifung mit Wasserdampf, mit arsenfreier H_2SO_4 oder mit Kalk hergestellt wird. Aus Seifenabfalllaugen läßt sich ein reines Glycerin darstellen, doch hat diese Gewinnung technisch noch keine Bedeutung. Um die Menge der organischen Verunreinigungen des Glycerins, namentlich der Polyglycerine zu ermitteln, verdampft man das Glycerin bei 100°, wägt den Rückstand und zieht die Asche ab. Fettsäuren können durch Prüfung mit ammoniakalischem Silbernitrat, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15 Minuten nicht schwärzen darf, nachgewiesen werden. Diese Prüfung ist aber zu streng, da auch reines Glycerin zuweilen die ammoniakalische Silberlsg. schwärzt; die Prüfung mit neutraler Silberlsg. reicht meist aus. Eine genaue Bestimmung des Glycerins in Anwesenheit anderer organischer Stoffe fehlt noch, da bei der Überführung in Oxalsäure oder in Essigsäureglycerid viele andere organische Stoffe störend einwirken. (British Pharmac. Conf. Leeds; ChN. **67**. 46—47. 27/1.)

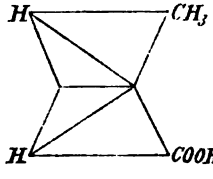
BODLÄNDER.

Rudolf Fittig, *Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren.* Vf. berichtet im Anschlusse an **91**. I. 352, daſs beim Kochen mit 10%iger Natronlauge alle untersuchten β-γ-ungesättigten Säuren, wie sie aus den Parakonsäuren entstehen, umgewandelt werden, daſs aber zwischen ihnen, den neu entstehenden α-β-ungesättigten, und den Oxysäuren ein wahrscheinlich von der Stärke der Natronlauge abhängiger Gleichgewichtszustand eintritt. Die Annahme, daſs die Oxysäuren Zwischenprodukte sind, wofür auch die neu ermittelte Thatsache der Spaltung der Oxysäuren in beide ungesättigte Säuren spricht, hält Vf. für einfacher und vielleicht für richtig, neigt aber der Meinung zu, daſs die α-β-Säuren auf noch unerklärlichem Wege direkt aus den β-γ-Säuren entstehen, und erst sie Oxysäuren bilden. Die α-β-Säuren schm. höher, sind meist fest und sieden nahezu 10° höher, also etwa mit gleichem Unterschied wie Crotonsäure gegen Isocrotonsäure und Tiglinsäure gegen Angelikasäure. Raumisomerie liegt aber kaum vor. β-γ-Säuren geben mit verd. H_2SO_4 quantitativ γ-Laktone, α-β-Säuren bleiben unverändert, wodurch die Trennung sehr leicht wird; $KMnO_4$ giebt Dioxysäuren, die α-β-Verbb. sind beständig, die β-γ-Verbb. unbeständig und geben sehr leicht neutrale Oxylaktone. Br giebt ebenso wie HBr verschiedene Additionsprodd., die beim Kochen mit W. die auch bei der Umlagerung entstehenden Oxysäuren und ungesättigte Säuren liefern, wenn sie α-β-Verbb. sind, dagegen Laktone, wenn sie aus β-γ-Säuren erhalten wurden. Wird HBr aus α-β-Verbb. abgespalten, so entsteht übrigens neben α-β-Säure auch etwas β-γ-Säure. Äthylidenpropionsäure, $CH_3.CH{:}CH.CH_2.COOH$, verhält sich wie andere β-γ-Säuren, die γ-δ-Säuren: Allylessigsäure, $CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.COOH$, u. Allylmalonsäure, $CH_2{:}CH.CH_2.CH(COOH)_2$, sind indifferent gegen 10%ige Natronlauge. Die Untersuchung der Umlagerungsverhältnisse der Laktonsäuren (Parakonsäuren) in die ungesättigten zweibasischen Säuren der Ita-Citra-Mesakonreihe sind fast abgeschlossen u. werden bald ausführlich veröffentlicht. Im allgemeinen wiederholen sich bei allen Säuren die Verschiedenheiten der Anfangsglieder, sie krystallisieren gut. Die Mesakonsäuren sind identisch mit DEMARÇAY's *Oxytetrin-*, *Oxypentinsäure* etc. (s. WALDEN **91**. II. 343). Itakonsäuren wurden durch trockne Destillation in Citrakonsäuren verwandelt, stets entstehen beide durch Destillation mit W. zu trennende Anhydride. Nur Citrakonsäureanhydride destillieren damit. Phenylitakonsäure zerfällt bei der Destillation auch im Vakuum, ihr Anhydrid, F. 163—166°, entsteht schon beim Schmelzen, am besten im Vakuum, stets entsteht etwas Citrakonsäureanhydrid, das der rasch abgekühlten Schmelze durch CS_2 entzogen werden muſs. Es schm. nämlich bei 60° und geht beim Erhitzen über den F. fast augenblicklich wieder in das Itakonsäureanhydrid über. Die Citrakonsäuren werden in reiner Chloroformlsg. durch Br am Lichte —

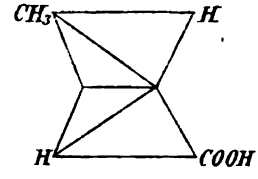
nicht aber durch HBr — in Mesakonsäuren verwandelt. Im Dunkeln entstand aus gewöhnl. Mesakonsäure nach Monaten hauptsächlich Citradibrombrenzweinsäure (68%). Natriumamalgam führt alle Säuren, Citrakon- am leichtesten, Itakon- am schwierigsten, in dieselben Bernsteinsäuren über. Konz. HCl regeneriert aus Itakonsäuren die Laktonsäuren (Parakonsäuren), aus Isopropylitakonsäure entsteht nicht Isopropylparakonsäure, $(CH_3)_2$:CH.CH.CH(COOH).CH_2, sondern eine isomere, wahrscheinlich

$(CH_3)_2$:C.CH_2.CH.CH_2.COOH. Natronlauge wirkt auf Itakonsäuren kaum ein, Citrakon- und langsamer Mesakonsäure gehen in Itakonsäuren über. DELISLE (**92**. I. 932) hat angegeben, daſs Mesakonsäure auch Citrakonsäure liefere, was nicht bestätigt wird. Citrakonsäure selbst liefert — anders wie die Homologen — im wesentlichen Mesakonsäure. Auch hier entsteht aber zunächst Itakonsäure, u. diese ist ausnahmsweise unbeständig gegen Natronlauge und geht in Mesakonsäure über. Wahrscheinlich entstehen auch hier Oxysäuren. Die Umwandlung durch NaOH führt übrigens stets zu einem Gleichgewichtszustande zwischen den drei Säuren. (B. **26**. 40—49. 23/1. [2/1.] Straſsburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Johannes Adolf Wislicenus, *Zur Kenntnis der geometrisch-isomeren Crotonsäuren und einiger Derivate.* 1. Nach der Strukturtheorie können drei isomere ungesättigte Säuren der Formel $C_3H_5CO_2H$ existieren, nämlich: 1. CH_2=CH—CH_2—CO_2H, hypothetische Vinylessigsäure, sog. β-Crotonsäure, vermeintliche Quartenylsäure GEUTHER's; 2. CH_3—CH=CH—CO_2H, sog. α-Crotonsäure, gewöhnliche feste Crotonsäure (F. 72°, K. 182°); 3. CH_2=C(CH_3)—CO_2H, Methacrylsäure (F. 16°, K. 160,5°). Beide letzteren Säuren sind wohlcharakterisierte Verbb., die erstere ist dagegen noch nicht aufgefunden, da die Quartenylsäure nach den Unterss. von FRIEDRICH, MELIKOFF und PETRENKO-KRITSCHENKO (**92**. I. 125) und KOCH's (**92**. I. 927) die gleiche Konstitution wie die gewöhnliche Crotonsäure besitzt. Das hier auftretende Verhältnis wurde als physikalische Isomerie und die GEUTHER'sche Quartenylsäure mit „Isocrotonsäure", resp. nach MICHAEL mit „Allocrotonsäure" bezeichnet. J. WISLICENUS schrieb den Crotonsäuren auf Grund seiner sich auf die VAN'T HOFF'sche Tetraëdertheorie aufbauenden Theorie die Konfigurationen:



Gew. feste Crotonsäure, F. 72°, K. 123°.



Flüssige Isocrotonsäure, K. 172° (?).

zu. Im Einklang hiermit stehen W. OSTWALD's Bestimmungen der Affinitätskonstanten der beiden Crotonsäuren (**89**. I. 774), indem die Stellung von Methyl, das positiver als Wasserstoff ist, zu dem negativen Carboxyl in der gewöhnlichen Crotonsäure eine merkliche Verringerung der Leitfähigkeit im Vergleich zur Isosäure bewirken muſs. OSTWALD fand nun eine gröſsere Leitfähigkeit der Isosäure, dieselbe erwies sich aber nach Analogieschlüssen viel zu niedrig, und auſserdem ergab sich eine Abnahme der Konstanten, was bei einheitlichen Körpern nie eintritt; daraus schloſs OSTWALD, daſs die Isocrotonsäure eine Gemenge ist. Vf. unternahm es, die Natur der flüssigen Isocrotonsäure aufzuklären und ihr Verhalten bei der Addition von Brom im Vergleich mit ihrem Isomeren zu studieren. Eine vollständige Isolierung der Isocrotonsäure gelang Vf. nicht, doch führten die Verss. zu dem wahrscheinlichen

Ergebnis, daſs dieselbe eine flüssige Molekularverb. der beiden geometrisch-isomeren Modifikationen ist, welche infolge der groſsen Unbeständigkeit der unbekannten wahren Isocrotonsäure dem Gleichgewichtszustand entspricht, zu dem man bisher bei den Isolierungsverss. im besten Falle gelangt ist.

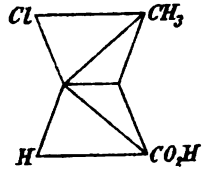
2. Die Darstellung der *β-Chlorcrotonsäuren aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid.* Ändert man das GEUTHER'sche Verf. zunächst insofern um, daſs sich das Phosphorpentachlorid von vornherein im Überschuſs befindet, und benutzt man zur Trennung und Reinigung der isomeren Säuren statt der wiederholten Dest. mit Wasserdämpfen die verschiedene Löslichkeit der Kalisalze in A.:

β-chlorcrotonsaures Kali l. in 130 Teilen abs. A. (99,5%)
β-chlorisocrotonsaures Kali l. in 9 Teilen abs. A. (99,5%),

so läſst sich aus 1100 g Acetessigester eine Ausbeute von 262 g β-Chlorisocrotonsäure (F. 61—61,5° statt 59,5°, weiſse Nädelchen) und 129 g β-Chlorcrotonsäure (F, 94,5°) rein gewinnen. Dadurch, daſs Vf. den Acetessigester in kleinen Portionen zu der gesamten Menge des Pentachlorides und nicht, wie bisher, umgekehrt bringt, kommt das PCl_5 weniger mit feuchter Luft in Berührung, und färbt sich auch die Reaktionsflüssigkeit nur durchsichtig rot (nicht dunkelrotbraun).

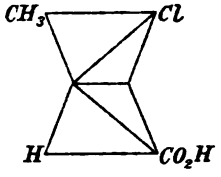
3. Die Konfiguration der *β-Chlorcrotonsäuren.* Auf Grund der relativen Geschwindigkeit der Tetrolsäurebildung sprach Vf. den β-Chlorcrotonsäuren die Raumformeln (I und II):

I



Gew. Säure (F. 94,5°).

II



Isosäure (F. 61—61,5°).

zu; hierfür stimmt das von R. FRIEDRICH beobachtete Verhalten, daſs die β-Chlorcrotonsäure leichter HCl abspaltet, als die Isosäure, und ferner der vom Vf. unter möglichst gleichen Umständen und Vermeidung aller Nebenrkk. verfolgte quantitative Verlauf, indem sich zeigte, daſs die β-Chlorcrotons., resp. deren Kaliumsalz unter der Einw. von Kalilauge ungefähr dreimal so schnell in Tetrolsäure übergeht wie ihr Isomeres.

Daſs die Leitfähigkeit der β-Chlorcrotonsäure gröſser ist, als jene der Isosäure (W. OSTWALD **89**. I. 774), ist ein Ausnahmsfall, welcher bei der oft so verwickelten Art der Beziehungen zwischen Lage und Wirkung der Substituenten keinen wesentlichen Einwand bilden kann.

4. *Crotonsäure und Isocrotonsäure* und Versuche, letztere zu isolieren. Die gut charakterisierte gewöhnliche Crotonsäure (F. 72°, monokline Krystalle aus niedrig sd. PAe.) ist im Vergleich zu ihrem geometrisch-isomeren sehr stabil und scheint die leichte Umlagerungsfähigkeit der letzteren der Grund für ihr abnormes Verhalten und für das Miſslingen aller bisherigen Isolierungsverss. zu sein. Nach dem Verhältnis der KK. nnd FF. der geometrisch-isomeren Glieder der Ölsäurereihe müſste die Isocrotonsäure eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, um 165° sd. Substanz sein. Angenommen, daſs KOCH's (**92**. I. 927) aus seiner durch Dest. im Vakuum gewonnenen Isocrotonsäure durch gelinde Oxydation mit $KMnO_4$ wirklich nur eine einzige Dioxybuttersäure erhielt, so steht dieses doch nicht im direkten Widerspruch mit der Annahme, daſs die flüssige Säure eine Mischung oder Verb. molekularer also gleicher Mengen beider Isomeren ist. Es ergiebt sich dieses aus dem Verhalten der Dibromüre (s. u.), welchen die KOCH'schen Dioxysäuren vollständig entsprechen.

Es sind 3 Fälle des Zusammentrittes zweier geometrisch-isomeren Einzelmoleküle und danach 3 verschiedene physikalische Zustände denkbar: a. und b. je ein Doppelmolekül aus zwei Molekülen der einzelnen Isomeren; c. ein Doppelmolekül aus je einem Molekül der beiden Isomeren. — Einem der beiden ersten Fälle würde die gewöhnliche Crotonsäure und dem letzten Fall die flüssige (vermeintliche) Isocrotonsäure entsprechen. — Zur Isolierung der Isocrotonsäure wurden vom Vf. folgende Verss. angestellt und genau beschrieben:

A. durch wiederholte fraktionierte Dest. im Vakuum,

B. durch Vermittlung von Salzen, und zwar: a. fraktionierte Krystallisation des Calciumsalzes; b. fraktionierte Lsg. des Bariumsalzes in abs. A.,

C. durch partielles Ausfrieren bei sehr tiefer Temperatur.

Im günstigsten Falle erhielt Vf. hier unter steter Umwandlung eines Teils der Isocrotonsäure in Crotonsäure den oben erwähnten Gleichgewichtszustand zwischen beiden vom K. 170—174°, resp. konstant 86° bei 25 mm.

5. Die Dibromüre der geometrisch-isomeren Crotonsäuren. Das weitaus beständigere Crotonsäuredibromür (stark lichtbrechende, monokline Krystalle aus niedrig sd. PAe.) schm. nach RÜHLE bei 89° (statt 87°). Aus der fl. Isocrotonsäure erhielten LANGBEIN, KOLBE, RÜHLE öliges Dibromür, und letzterer noch ein festes Dibromür (F. 56—57°). — Vf. erhielt aus der Isocrotonsäure (K. 170—174°, resp. konstant K. 86° bei 25 mm) mittels Br in CS_2, Einw. an einem düsteren Ort, Abblasen des CS_2 zunächst mit trockner Luft, dann mit Petrolpentan ein ölförmiges, wasserhaltiges Dibromür, welches das feste Dibromür gelöst enthielt. Letzteres wurde mittels w. PAe. ausgezogen und so das neue wasserfreie Isodibromür (F. ziemlich scharf 57,5°, konzentrische Nädelchen) gewonnen. Nach den Spaltungsverss. ist letzteres eine Mischung oder Verb. aus gleichen Teilen der geometrisch-isomeren Dibromüre, und zwar ist es eine einheitliche Verb., da die Löslichkeit im wesentlichen konstant bleibt.

6. Die Einwirkung des Lichtes auf den Vorgang der Addition von *Brom zu Crotonsäure und Isocrotonsäure.* Nicht nur bei der Isocrotonsäure, sondern auch bei der gewöhnlichen Crotonsäure werden bei Nichtberücksichtigung der Vorsichtsmaßregeln bei Addition von Brom abnorme Produkte erhalten, welche nach J. WISLICENUS mit der Temperaturzunahme steigen, und deren Bildung auch vom Licht und der Möglichkeit zur vorübergehenden Bildung des status nascens einzelner Kohlenstoffvalenzen abhängt. Bei Wiederholung der COHEN'schen Unters. über die Einw. des Lichtes (im Düstern, im Sonnenlicht) bei obiger Rk. gelangte Verf. im wesentlichen zu denselben Resultaten, welche in acht Tabellen zusammengestellt sind. Es wurde z. B. bei der Isocrotonsäure in den Verss. „Brom zu Isocrotonsäure im Sonnenlicht" fast nur das abnorme Prod. (aus dem Dibromür durch HBr-Abspaltung: z. B. 98,90% α-bromisocrotonsaures Kalium u. 1,11% α-bromcrotonsaures Kalium) erhalten.

7. Die Äthylester der *isomeren α-Bromcrotonsäuren.* Dieselben wurden mittels Silbersalz und Jodäthyl in fast quantitativer Ausbeute erhalten: a. α-Bromisocrotonsäureäthylester, $C_6H_9O_2Br$ (K. 183—184°, farbl., stark lichtbrechende Fl.; Rk. neutral, wird in feuchter Luft sauer; D^{15}. 1,3930). — b. α-Bromcrotonsäureäthylester, $C_6H_9O_2Br$ (K. 190°, farbl., stark lichtbrechende Fl.; D^{17}. 1,4070 gegen W. von 15°).

8. Einwirkung der *α-Bromcrotonsäureester auf Mononatriummalonester.* Dieselbe verläuft unter reinstem Ä. glatt und quantitativ. — Produkte. *Butylen-α-α-β-tricarbonsäureäthylester:* a. *Isoester (Antiester),* $(C_2H_5OCO)_2CH—C(CH.CH_3)—CO_2.C_2H_5$ (K. 277—278°, resp. 177° bei 25 mm; dickliche, farbl. Fl.; D^{15}. 1,1020), giebt bei der Verseifung die *Tricarbonsäure,* $C_7H_8O_6$ (F. 206—207°, weiße Kügelchen, all. in W., A.). — b. *Ester (Synester),* $C_{13}H_{20}O_6$ (K. 283—284°, dicke, ölige Fl.; D^{15}. 1,0810).

9. Anhang: Vergleichende Bemerkungen über die soeben erschienene Abhandlung von ARTHUR MICHAEL (**92**. II. 864) *über die Alloisomerie der Crotonsäuren.* In diesem Anhang weist Vf. darauf hin, daſs die Resultate MICHAEL's in vielen Dingen Übereinstimmendes mit obigen zeigen, und daſs sich die Verschiedenheiten durch den groſsen Einfluſs kleiner Änderungen in den Versuchsbedingungen erklären lassen. Es hat sich auch bei MICHAEL's Arbeiten im wesentlichen ergeben, daſs seine Allocrotonsäure nicht die wahre Allo- oder Isocrotonsäure ist, sondern ungefähr 50% Crotonsäure enthält, und ist sonach damit ein Beweis gegen die WISLICENUS'schen Ansichten nicht erbracht. (Inaug. Diss. Dezbr. 1892. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) WACHTER.

J. A. Le Bel, *Stereochemische Formel der Weinsäure.* Vf. zeigt, daſs die stereochemische Formel, die COLSON (**93**. I. 15) der aktiven Weinsäure giebt, genau die der nicht spaltbaren aktiven Säure ist, vorausgesetzt, daſs diese symmetrisch ist. Nimmt man dagegen die Formel, die ohne möglichen Widerspruch der aktiven Weinsäure zukommt, so sieht man, daſs das Prinzip von GUYE vollständig auf das Diacetylweinsäureanhydrid anwendbar ist u. den Sinn der Drehung dieses Körpers mit geschlossener Kette anzeigen kann. Wegen der geringen Zahl bekannter Beispiele, ihrer Komplikation und wegen der Winkelabweichungen, die aus der Schlieſsung der Kette resultieren, hat man diese Substanzen mit Recht auſserhalb der Diskussion gelassen. Es ist aber notwendig, zu zeigen, daſs sie bei Vernachlässigung der Winkelabweichungen vollständig der Regel von GUYE entsprechen.

Das Beispiel des Diacetylweinsäureanhydrids ist um so geeigneter, als man kryoskopisch sein Molekulargewicht ermittelt hat, und als sein Drehungsvermögen nicht in wss. Lsg. ermittelt ist. Bekanntlich ändert das W. das Drehungsvermögen, nicht sowohl wegen der Dissociation der Säure und Base, als wegen seiner Verb. mit dem gelösten Körper, und bekanntlich ist diese Erscheinung gerade bei den Weinsäurederivaten besonders hervortretend. Die Beobachtungen an der wss. Lsg. des Äthylenamindiacetyltartrats sind demnach weit entfernt, denselben theoretischen Wert zu haben. Übrigens ist die diesem Salze von COLSON gegebene Formel weder wahrscheinlich, noch bewiesen. Bezeichnet man die Diacetylweinsäure mit T und das Äthylendiamin mit E, so kann das Salz mit COLSON T=E geschrieben werden, die wahrscheinlichste Formel ist aber $T<^{E}_{E}>T$, weil die sauren Salze sicher die Formel H—T—E—T—H haben. Möglicherweise könnte die Formel noch komplizierter sein. (BPar. [3.] **7**. 801—2. [25/11.* 92.].) SACHSSE.

Albert Colson, *Stereochemische Formel der Weinsäure.* Vf. glaubt, daſs der ihm gemachte Einwand sich auf einen nebensächlichen Punkt bezieht und die übrigen Schlüsse nicht ändern kann. Er ist weit entfernt, das regelmäſsige schematische Tetraeder, woran man das Asymmetrieprodukt miſst, mit dem Molekül selbst zu verwechseln, und wenn er von Symmetrieebenen spricht, so versteht er darunter, wie GUYE, die der geometrischen Figur und nicht die des Moleküls, denn dieses hat keine, wenn es asymmetrisch ist. Man nimmt in der Weinsäure zwei asymmetrische C-Atome an, C und C′, von denen jedes mit OH, H und CO_2H verbunden ist. GUYE glaubt, daſs diese drei Radikale in einer der Hälften des Moleküls um ihren Schwerpunkt C′ konzentriert sind, und er betrachtet die durch die drei Punkte H, C und C′ bestimmte Ebene, ohne sich um die Art zu bekümmern, wie diese Ebene das halbe Molekül schneidet. Es genügt, das Gewicht der Massen zu kennen, die sich in dem anderen halben Molekül auf der einen oder anderen Seite dieser Ebene befinden. Vf. hat sich auf keine andere Eigenschaft berufen und hat keinen Fundamentalfehler begangen, weil er nichts an der Lage dieser Vergleichsebene geändert

hat, die durch die drei nicht in gerader Linie liegenden Punkte C, C' und H bestimmt ist.

Was die gelösten Körper anlangt, so ist der Vf. der Erste gewesen, der sich gegen eine solche Generalisierung des Asymmetrieprodukts erhoben hat, indem er zeigte, daſs die Acetyltartrate umgekehrt wie die Tartrate, Malate, Glycerate sich dieser Regel entziehen. Das Diacetylweinsäureanhydrid ist der Typus für eine andere Reihe von Ausnahmen. (Vgl. **92**. I. 378; **93**. I. 15.) (BPar. [3.] **7**. 803—4. [25/11.* 92.].) SACHSSE.

Freundler, *Bemerkungen gegen Colson*. COLSON hat das Äthylendiamindiacetyltartrat als Stütze seiner Ansicht angeführt, daſs das Gesetz von GUYE nicht für geschlossene Ketten gelte (vgl. S. 15). Vf. glaubt, daſs man Körper, wie dieses Salz, und ein Anhydrid, deren Struktur so verschieden ist, nicht ohne weiteres direkt vergleichen könne. Derselbe hat festgestellt, daſs in dem Falle, wo die Kette dieselbe bleibt, und wo die anderen Massen nach und nach sich ändern, das Gesetz von GUYE in gewissem Maſse anwendbar ist. Vf. hat die folgenden Anhydride dargestellt, von denen zweie neu sind: *Dibenzoylweinsäureanhydrid*, $(C_6H_5.CO_2.CH.CO)_2O$ $[\alpha]_D = +114$, *Diphenylacetylweinsäureanhydrid*, $(C_7H_7.CO_2.CH.CO)_2O$ $[\alpha]_D = +58$, *Diphenylpropionylweinsäureanhydrid*, $(C_6H_5.CO_2.CH.CO)_2O$ $[\alpha]_D = +38$. Dieses Beispiel zeigt, daſs, wenn man nach und nach die Massen in offener Kette belastet, man das Rotationsvermögen nach der Theorie erniedrigt. Wenn man die Bindung $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, z. B. durch Ätherifikation, aufhebt, so bekommt man den Fall der offenen Ketten, die direkt vergleichbar sind, u. das Gesetz von GUYE ist streng anwendbar. (BPar. [3.] **7**. 804. [25/11.* 92.].) SACHSSE.

H. Moschatos und **B. Tollens**, *XXXI. Über Additionsprodukte und Verbindungen des Hexamethylenamins*. Das Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4$, erhalten aus Formaldehydlsg. durch Abdampfen mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, ist eine meist einsäurige Base, von welcher schon von BUTLEROW, TOLLENS, WOHL, HARTUNG, LEGLER, HORTON (**88**. 1060), GRIESS u. HARROW (**88**. 1332), F. MAYER (**88**. 1605) Derivate dargestellt wurden. Weitere von Vff. gewonnene Derivate sind:

1. *Salze des Hexamethylenamins*. a. *Hexamethylenamindinitrat*, $C_6H_{12}N_4(HNO_3)_2$ (weiſse, dem salpetersauren Harnstoff ähnliche Krystalle), durch tropfenweisen Zusatz von 2 g Hexamethylen (konz. wss. Lsg.) zu 2 g konz. Salpetersäure unter guter Kühlung. — b. *Hexamethylenaminphosphat*, $C_6H_{12}N_4H_3PO_4$ (Nadeln), aus 4 g Hexamethylenamin, 4 g W., 2 ccm A. (93%ig.) u. 5 g sirupförmiger Phosphorsäure unter Kühlung. — c. *Hexamethylenamintartrat*, $C_6H_{12}N_4.C_4H_6O_6$ (Krystalle, ll. in W.).

2. Verhalten des *Hexamethylenamins gegen Metallsalze*. Konzentrierte Lsgg. von Hexamethylenamin geben mit konz. Lsgg. von $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ und $ZnSO_4$ körnige Ndd. von basischen Metallsalzen: *basisches Kupfersulfat*, $8CuO.2SO_3 + 7H_2O$ (grünl. Nd.); *basisches Bleinitrat*, $Pb.NO_3.OH$. — Mit Quecksilberoxydnitrat und Goldchlorid entstehen voluminöse, Hexamethylen enthaltende Ndd.: a. *Hexamethylenaminquecksilberoxydnitrat*, $(C_6H_{12}N_4)_4(HgNO_3OH)_3 + 10H_2O$, weiſser Nd. — b. *Hexamethylenamingoldchlorid*, $C_6H_{12}N_4AuCl_3$, orangegelber Nd., fast unl. in W., ll. in verd. Säure.

Es ist demnach das Hexamethylenamin eine starke Base, welche verschiedene Salze liefert, besonders mit Edelmetallen zu Doppelverbb. zusammentritt u. aus den Salzen anderer Metalle deren basische Salze ausfällt.

3. Verhalten des *Hexamethylenamins gegen Phenole*. Die Base giebt mit verschiedenen Phenolen krystallisierte Doppelverbb. Solche sind: a. *Hexamethylenamintriphenol*, $C_6H_{12}N_4.3C_6H_5OH$ (Z. 115—124°, lange Nadeln aus W.), aus konz. wss. Lsgg. — b. *Hexamethylenamindibrenzkatechin*, $C_6H_{12}N_4.2C_6H_4(OH)_2$ (Z. gegen 140°

unter Bräunung; glzd. weifse Nadeln), aus konz. wss. abgekühlten Lsgg. — c. *Hexamethylenaminresorcin*, $C_6H_{12}N_4.C_6H_4(OH)_2$ (Z. 190—200°, rosarote Nadeln), durch Mischung von Hexamethylenamin (2 g in 3 g H_2O) und Resorcin (3 g in 3 g W.) in der Kälte. — d. *Hexamethylenaminhydrochinon*, $C_6H_{12}N_4.C_6H_4(OH)_2$ (mikr. Sterne). — e. *Hexamethylenamindipyrogallol*, $C_6H_{12}N_4.2C_6H_3(OH)_3$ (Z. 160—170°, weifse Blättchen aus den vorher abgekühlten gemischten Lsgg.), mittels Pyrogallol. — f. *Hexamethylenaminphloroglucin*, $C_6H_{12}N_4.C_6H_3(OH)_3$ (Z. bei höherer Temperatur, Nadeln), mittels Phloroglucin bei stark gekühlten Lsgg. — g. *Hexamethylenamineugenol*, $C_6H_{12}N_4.C_{10}H_{12}O_2$ (F. 80—85°, weifser, krystallin. Körper, Geruch nach Nelken), mittels Eugenol unter Kühlung. — h. *Hexamethylenaminpikrat*, $C_6H_{12}N_4.C_6H_2OH(NO_2)_3$ (gelbe Nadeln).

4. Hinsichtlich der Molekulargröfse des Hexamethylenamins wurden von Vff. nach der Raoult'schen Gefriermethode Zahlen (121—127) gefunden, welche entsprechend den chemischen Gründen die Formel $C_6H_{12}N_4$ wahrscheinlicher als die Formel $C_3H_6N_2$ machen. (A. **272**. 271—88. 18/1. [21/9. 92.] Göttingen. Agrik.-chem. Lab.) Wachter.

L. von Wissell und **B. Tollens**, *XXXIII. Über den Furfur- oder Furalkohol und einige Derivate desselben.* 1. Untersuchungen über Furfuralkohol liegen von Schmelz und Beilstein, Limpricht und Rohde, Baeyer, Stalman und Hugo Schiff (**91**. I. 530) vor, jedoch sind die Mitteilungen lückenhaft. Zur Darst. des Furfuralkohols benutzten Vff. das Verfahren von Schiff (Zersetzung des Furfurols mit wss. Kalihydrat):

$$\underset{\text{Furfurol}}{2C_5H_4O_2} + KOH = \underset{\text{Furfuralkohol}}{C_5H_6O_2} + \underset{\text{Brenzschleims. Kalium.}}{C_5H_3O_3K}$$

2. Wie KOH wirkt auch NaOH, und ergiebt sich hiernach folgende Methode: Man gieſst das Furfurol (70 ccm) in die Natronlauge (35 g NaOH und 70 g W.), schüttelt tüchtig durch und überläſst die Mischung sich selbst. Die M. erhitzt sich unter Braunfärbung bis zur Dampfentwicklung, und ist die Rk. beendigt, sobald durch Anilinacetat keine oder nur noch schwache Rötung in einer Probe eintritt. Es wird nun CO_2 eingeleitet und bei 140° mittels Wasserdampf der gebildete Furfuralkohol abdestilliert. Der Rückstand dient zur Gewinnung der Brenzschleimsäure.

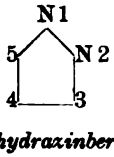
Aus dem Destillat wird der Furfuralkohol durch wiederholte Behandlung mit Pottasche und Durchblasen von Wasserdampf hellgoldgelb erhalten und kann ohne weiteres bei gewöhnlicher Temperatur rektifiziert werden. Der *Furfuralkohol*, $C_5H_6O_2$ (K. 168—170°, fast farblos bis strohgelb; Rk. neutral; l. in W.; D^{19}. 1,1356) färbt sich beim monatelangen Aufbewahren dunkler gelb, verharzt beim Erwärmen mit Mineralsäuren (auch mit Essigsäure beim längeren Kochen) äufserst leicht, wird durch W. bei hoher Temperatur (165°, Rohr) zersetzt, löst Natrium unter Wasserstoffentwicklung u. Ausscheidung eines weifsen Körpers. Mit Natriumdisulfit geschüttelter, ganz reiner Furfuralkohol rötet Anilinacetat nicht, die Rk. tritt aber beim Destillieren des Furfuralkohols wieder hervor, indem sich anscheinend wieder Spuren Furfurol bilden.

3. *Ätherderivate des Furfuralkohols.* a. *Furfurylmethyläther*, $C_5H_5O_2CH_3$ (K. 134—136°, anfangs farblose, allmählich gelbliche Fl. von angenehmem Geruch; D^{20}. 1,0315). — b. *Furfuryläthyläther*, $C_5H_5O_2C_2H_5$ (K. 148—150°, farblose, leicht bewegliche, flüchtige Fl. von angenehmem Geruch; D^{20}. 0,9884). — c. *Furfurylnormalpropyläther*, $C_5H_5O_2C_3H_7$ (K. 164—166°, wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Fl.; D^{20}. 0,9722). — d. *Furfurylamyläther*, $C_5H_5O_2C_5H_{11}$ (K. 196 bis 198°, Geruch schwach ätherisch, etwas an Harz erinnernd; leichter als W.).

4. *Esterderivate des Furfuralkohols.* a. *Furfurylbenzoylesler*, $C_7H_5O_2.C_5H_5O$ (K. 275—285°? schweres, dickes Öl, wird beim Aufbewahren dunkler und dicker; D^{20}. 1,1766 ca.), mittels Natronlauge u. Benzoylchlorid. — b. *Furfurylacetylester*, $C_7H_8O_3$. C_5H_5O (K. 175—177°, schweres Öl; D^{20}. 1,1175), mittels Furfuralkohol (10 g), Essigsäureanhydrid (12 g) und entwässertem Natriumacetat (10 g) durch Erwärmen zum Sd. — Hinsichtlich der Zers. des Furfurols mit Kali u. mit Natron ist zu bemerken, daſs bei sehr allmählichem Zusatz (tropfenweise innerhalb 2—3 Min.) von Kalilauge (5 g KOH in 5 ccm W.) zu abgekühltem Furfurol eine mit Krystallen dicht erfüllte dunkelgelbe M. entsteht. Wird dagegen Kalilauge rasch eingerührt, so resultiert in heftiger Rk. ein dunkelbrauner Sirup ohne Krystalle. — Unter Benutzung der SCHIFF'schen ursprünglichen Vorschrift, nur Ersatz des Kalis durch Natron (5 g NaOH in 10 ccm W.) erhält man mit Furfurol (10 g, Kühlung) nach 2 Minuten Krystallbildung und nach 8—10 Minuten einen dicken citronen- bis orangegelben Krystallbrei. (A. **272**. 288—306. 18/1. [21/9. 92.] Göttingen. Agrikultur-chem. Lab.)
WACHTER.

L. Knorr und **P. Duden**, *Über die Isomerie der Diphenylpyrazole und der aus Benzoylacetessigester u. Benzalacetessigester gewonnenen Pyrazolderivate.* Vff. haben S. 386 gezeigt, daſs das früher (**87**. 719) als 1,5- betrachtete Diphenyl-3-pyrazolon aus Zimmtsäurehydrazid zu Diphenylpyrazol, F. 55°, reduziert wird, daſs es demnach 1,5-Diphenylpyrazol wäre. So ist es von CLAISEN betrachtet, der es (**87**. 1136; **88**. 744) aus Benzoylbrenztraubensäure und Benzoylaldehyd erhielt, während KNORR und LAUBMANN es für 1,3-Diphenylpyrazol hielten, als sie es aus Diphenylpyrazoldicarbonsäure gewannen. Das zugehörige Pyrazolin zeigte nämlich nicht die blaue Fluoreszenz des 1,5-Diphenylpyrazolins aus Zimmtaldehydhydrazon. Die Pyrazoline sind aber identisch, die Fluoreszenz beruht auf Verunreinigung. Das wirkliche *1,3-Diphenylpyrazol*, $C_{15}H_{12}N_2$, F. 84°, haben Vff. aus 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon dargestellt, es ist durchaus verschieden vom Diphenylpyrazol, F. 55°; sein Pyrazolin, $C_{15}H_{14}N_2$, hat F. 104°, die ätherische Lsg. fluoresziert blau. (B. **26**. 111—16. 23/1. [2/1.] Jena. Univ.-Lab.)
WAGNER.

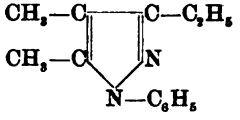
Paul Duden, *Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen.* (IV. III. S. 386.) Auch zweibasische ungesättigte Säuren — Fumarsäure u. Maleïnsäure — vereinigen sich mit Phenylhydrazin zu Pyrazolabkömmlingen, u. zwar beide so leicht, daſs ein Einfluſs der Konfiguration nicht festzustellen ist. Es entsteht in wss. Lsg.

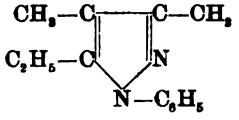


1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, Nadeln aus W., F. 201—212° unter teilweiser Zers., daraus durch $FeCl_3$ die bekannte 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure. In Eg.-Lsg. entsteht *Maleïnphenylhydrazin*, $C_2H_2(CO)_2$:N.N.C_6H_5, gelbliche Blättchen aus A., F. 260—261°; ohne Lösungsmittel das *Phenylhydrazinbernsteinsäuredihydrazid*, $C_6H_5NH.NH.CH.CO.NH.NH.C_6H_5$, Nädel-
$CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$
chen aus sd. A., F. 199—200°, das durch konz. HCl in 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure übergeht. Beschrieben sind noch *Ölsäurehydrazid*, $C_{24}H_{40}N_2O$, F. 72 bis 73°, und *Elaidinsäurehydrazid*, $C_{24}H_{40}N_2O$, Nädelchen aus Ä., F. 98—99°. (B. **26**. 117—22. 23/1. [2/1.] Jena. Univ.-Lab.)
WAGNER.

L. Balbiano, *Phenyläthyldimethylpyrazol.* (Vgl. **91**. II. 531.) Zur Darst. eines vierfach substituierten Pyrazols ging Vf. von dem unsymmetrischen *Acetylpropionyläthan*, $CH_3-CH<\begin{matrix}CO-CH_3\\CO-CH_3\end{matrix}$ aus. Dasselbe wurde nach der Methode von CLAISEN durch Einw. von Na auf ein Gemisch von Essigäther und Diäthylaceton dargestellt. Das entstandene β-Diketon wurde mittels seiner Kupferverb. gereinigt, die aus Bzn.

und Lg. umkrystallisiert bei 192° schm. und bei der Analyse die Formel $C_{14}H_{22}O_4Cu$ ergab. Aus derselben wurde durch verd. Schwefelsäure das β-Diketon frei gemacht und mit Phenylhydrazin behandelt. Das hierdurch entstehende *1-Phenyläthyldimethylpyrazol* kann durch eine der folgenden beiden Formeln dargestellt werden:





Es bildet eine goldgelbe Fl. von aromatischem Geruch, die unter 75 mm Druck bei 150° dest., in W. unl. und in A. und Ä. l. ist.

Das *Chloroplatinat*, $[C_3(CH_3)_2C_2H_5.N_2.C_6H_5.HCl]_2PtCl_4.2H_2O$, bildet schöne, gelbrote Blättchen, die beim Erhitzen auf etwa 200° in $[C_3(CH_3).C_2H_5.N_2.C_6H_5]_2PtCl_2$ übergehen und dabei also $2CH_3Cl + 2HCl$ verloren haben. In der Absicht, das CH_3Cl wirklich nachzuweisen, stellte Vf. den Vers. so an, daſs er das Chloroplatinat in einer Glasröhre erhitzte, so daſs die entweichenden Gase aufgefangen werden konnten. Es fand aber dabei nur vollständige Zers. und Entwicklung von N statt, und sonach ist die Ggw. von Sauerstoff ein für die Umwandlung nötiges Element. Bei einem anderen Erhitzungsverss. des Chloroplatinats im Luftstrome wurde die Entstehung von Trioxymethylen, polymer mit Formaldehyd, beobachtet, und sonach tritt die Zers. nach folgender Gleichung ein:

$$[C_3(CH_3)_2.C_2H_5.N_2.C_6H_5.HCl]_2PtCl_4 + O_2 = 2CH_2O + 4HCl + [C_3(CH_3).C_2H_5.N_2.C_6H_5]_2PtCl_2.$$

Wahrscheinlich erfolgt die Absorption des O unter der Mitwirkung von einer sehr kleinen Menge Platin, die sich im fein verteilten Zustande in der ersten Phase der Rk. durch eine tiefere Zers. bildet. (RAL. [5.] 1. II. 410—17. [18/12.* 92.) Sachsse.

E. R. Flint und **B. Tollens**, *XXXII. Notizen über Oxycellulose und über Bornesit.* 1. *Über Oxycellulose.* Lindsey und Tollens (**92**. I. 983) fanden, daſs die Oxycellulose (aus Tannenholzsägespänen nach Sacc, Porter, Cross, Bevan) kaum ein eigentlicher Pektinstoff ist. Dieselbe hat nach Vff. die Zus. $C_{18}H_{30}O_{16,5}$ (am besten übereinstimmend mit Sacc), enthält kein Methoxyl, giebt, mit Schwefelsäure behandelt, einen süſsen, Fehling'sche Lsg. reduzierenden Sirup (keine krystallisierte Dextrose). Auf sd. Fehling'sche Lsg. wirkt Oxycellulose reduzierend u. färbt sich mit fuchsinschwefliger Säure violett, was auf aldehydische Gruppen schlieſsen läſst. Mit Fuchsinlsg. färbt sich Oxycellulose leicht u. intensiv.

2. *Über Bornesit oder Methylinosit.* Aus dem Waschwasser einer Kautschukfabrik stammende gelbliche Krystalle erwiesen sich nach Vff. als *Bornesit* oder *Methylinosit*, $C_7H_{14}O_6$ oder $C_6H_{11}(CH_3)O_6$ (F. 199—203°; nach Girard F. 200°; $[\alpha]_D = +31{,}16°$ statt $+32°$). Methyl wurde von Vffn. durch Dest. mit HJ und Überführen des Methyljodürs in Jodsilber mittels alkohol. Silbernitrat quantitativ bestimmt. Es enthalten demnach gewisse Kautschukarten wirklich Bornesit oder Methylinosit. (A. **272**. 288—90. 18/1. [21/9. 92.] Göttingen. Agrikultur-chem. Lab.) Wachter.

F. Chancel, *Symmetrischer Dipropyl- und Dipropylsulfoharnstoff. Dipropylharnstoff*, $CO{=}(NHC_3H_7)_2$, wurde durch Einw. von Isopropylcyanat auf wss. Monopropylamin dargestellt. Diese Darstellungsweise beweist, daſs das Prod. symmetrisch sein muſs, übrigens ist dasselbe auch von dem früher (**92**. II. 459) erhaltenen unsymmetrischen Dipropylharnstoff ganz verschieden. Der symmetrische Dipropylharnstoff schm. bei 104° und sd. bei 255°, in W. wl., ll. in A. und Ä. — *Dipropylsulfoharnstoff*, $CS{=}(NHC_3H_7)_2$. Gieſst man trocknes Propylamin in Schwefelkohlenstoff, so

erhält man unter Wärmeentwickelung sofort eine Rk. und beim Abkühlen eine leicht schmelzbare M., die beim Erwärmen auf 100—110° H_2S verliert und den Sulfoharnstoff giebt. Auch diese Verb. ist in W. wl., F. 68°. (Cr. **116**. 62. [9/1.*].) SACHSSE.

Carl Wulff, *Nucleïnbasen. Guanin.* Als Ausgangspunkt zur Darst. diente Peruguano, der nach einer von der bisherigen wesentlich abweichenden Methode verarbeitet wurde. Das erhaltene Guanin bildete ein amorphes Pulver von blendend weifser Farbe. Nach den Untersss. von SCHMIDT und PRESSLER wird das Xanthin bei hoher Temperatur und unter Druck durch konz. HCl in CO_2, Ameisensäure, Ammoniak und Glykokoll im Sinne der folgenden Gleichung gespalten:

$$C_5H_4N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + CH_2O_2 + 3NH_3 + C_2H_5NO_2.$$

Nach der Untersuchung des Vfs. ist die Gleichung für die entsprechende Zers. des Guanins:

$$C_5H_5N_5O + 7H_2O = 2CO_2 + C_2H_2O_2 + 4NH_3 + C_2H_5NO_2.$$

Guanindichromat, $(C_5H_5N_5O)_2H_2Cr_2O_7$. Das Salz entsteht, wenn man Guanin in HCl-haltigem W. l. u. eine Lsg. von K-Dichromat zusetzt, in glänzenden, orangefarbigen Krystallen. Die angegebene Formel liefse sich auch $C_5H_5N_5O.CrO_3.^1/_2H_2O$ schreiben, für die Annahme des Dichromats spricht aber die analoge Verb. des Adenins, der die Formel $(C_5H_5N_5)_2H_2Cr_2O_7$ zukommt. Über 100° verliert das Guanindichromat 1 Mol. H_2O und geht demnach in $C_5H_5N_5O.CrO_3$ über. *Guaninpikrat*, $C_5H_5N_5O.C_6H_3(NO_2)_3OH.H_2O$. Die Verb. ist ausgezeichnet durch ihre Krystallform und ihre äufserst schwere Löslichkeit in k. W. und verd. Säuren. Die goldgelben Krystalle stellen u. d. Mikr. pinselförmige oder farnkrautartige Gebilde dar. Lufttrocken ist das Pikrat goldgelb, beim Erhitzen wird es dunkler, um beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe anzunehmen. *Ferricyanwasserstoffsaures Guanin*, $(C_5H_5N_5O)_4H_3Fe(CN)_6.8H_2O$, bildet glänzende, braungelbe Krystalle, die nur langsam über 100° ihr W. verlieren u. dabei dunkelgrün werden. Bemerkenswert ist die eigentümliche Zus., indem sich 1 Mol. $H_3Fe(CN)_6$ mit 4 Mol. Guanin verbindet. *Nitroferricyanwasserstoffsaures Guanin*, $(C_5H_5N_5O)_2H_3(CN)_5NOFe.^1/_2H_2O$, bildet glänzende, hell ziegelrote Krystalle. *Guaninmetaphosphat*, $C_5H_5N_5O.HPO_3.xH_2O$. Das Salz ist in W. und verd. Säuren äufserst wenig l., und die Metaphosphorsäure mufs daher als vorzügliches Reagens auf Guanin betrachtet werden. Das Metaphosphat ist sehr beständig und konstant, so dafs es immer denselben Gehalt an Phosphor zeigt, auf welche Weise es auch dargestellt wird.

Verbindungen des Guanins mit Säuren und Basen. *Guaninsilberpikrat*, $C_5H_4AgN_5O.C_6H_3(NO_2)_3OH.1^1/_2H_2O$. Siedend h. verd. Guaninsalzlsgg. werden durch Pikrinsäure nicht sogleich gefällt, da sich das Pikrat in der Hitze reichlich l. Versetzt man eine solche Lsg., in der sich das Pikrat noch nicht abgeschieden hat, mit einer Lsg. von Silbernitrat, so bildet sich sofort ein citronengelber, amorpher Nd. der obigen Verb. Durch Einw. von Ammoniak kann derselben die Pikrinsäure leicht entzogen werden, so dafs Guaninsilber zurückbleibt. *Verbindung* $C_5H_5N_5O.HJ.2BiJ_3.2H_2O$. Guaninsalzlsgg. werden selbst sehr verd. durch eine Lsg. von Kaliumwismutjodid gefällt. Die Verb. bildet feine, rote Nadeln, die schon unter 100° unter Wasserverlust eine schwarzviolette Farbe annehmen.

Ester des Guanins. *Acetylguanin*, $C_5H_4N_5O.COCH_3$. Die Verb. bildet sich durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Guanin und kann von dem unverändert gebliebenen Guanin durch Auskochen des Prod. mit W. getrennt werden, wobei die Acetylverb. aus dem Filtrate krystallisiert. Dieselbe ist in k. W. swl. (1 : 4000) in h. W. leichter l. (1 : 150). Durch verd. Säuren und Alkalien, auch durch Ammoniak wird sie leicht gelöst, durch konz. Säuren und Alkalien tritt alsbald Verseifung ein. *Propionylguanin*, $C_5H_4N_5O.COCH_2CH_3$, wird durch Einw. von Propionsäureanhydrid

erhalten. Die Verb. bildet eigenartige Krystalle, die u. d. Mikr. als etwas längliche Blättchen oder Schuppen mit gezackten Rändern erscheinen. *Benzoylguanin*, $C_5H_4N_5O.COC_6H_5$. Die Ausbeute an dieser Verb. bei Einw. von Benzoësäureanhydrid auf Guanin ist noch geringer, als die von Propionylguanin. Dieselbe ist in h. Wasser wenig löslich.

Alkylderivate des Guanins. Die Darst. derselben ist, wie man schon aus den Verss. von FISCHER und REESE weifs, schwierig. Vf. konnte indes ein *Äthylguanin* erhalten, indem er Guanin in schwach alkal. Lsg. mit Jodäthyl behandelte. Die Verb. bildet eine leichte, weifse M., in W. wl., in A. swl., in Mineralsäuren ll. Zus. $C_5H_4N_5O.C_2H_5$.

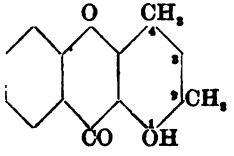
Quantitative Bestimmung des Guanins als Guaninpikrat. Man versetzt die neutrale oder saure Lsg. in der Wärme mit einer zur Fällung ausreichenden Menge k. gesättigter Pikrinsäurelsg. Nach Verlauf von 24 Stunden wird abfiltriert und das Filter mit 1%iger Pikrinsäurelsg. ausgewaschen. Nach dem Absaugen nimmt man den Nd. vom Filter herunter und trocknet zuletzt bei 110°. Es ergiebt sich natürlich ein kleines Plus von der dem Pikrat anhaftenden Pikrinsäure. Das *Adeninpikrat* ist ebenfalls äufserst wl., aber auch das *Hypoxanthinpikrat* ist wl., wenn es auch nicht den Grad der Unlöslichkeit zeigt, wie die Pikrate von Guanin u. Adenin (vgl. BEUHNS, **90**. I. 469). Eine Trennung des Guanins vom Adenin u. Hypoxanthin durch Pikrinsäure ist also nicht möglich. Eine einigermafsen genügende Trennung dieser drei Basen gelingt indes mit Metaphosphorsäure.

In einem Anhange beschreibt Vf. noch die folgenden Verbb. *Hypoxanthinpikrat*, $C_5H_4N_4O.C_6H_2(NO_2)_3OH.H_2O$ (vgl. oben), erscheint lufttrocken als citronengelbes, glänzendes Krystallpulver. *Adeninmetaphosphat*, $C_5H_5N_5.HPO_3$. Das Salz ist wl. in W., l. sich aber in verd. Säuren je nach der Konzentration derselben mehr oder weniger schon in der Kälte, auch in überschüssiger Metaphosphorsäure. Hieraus folgt, dafs eine Adeninlsg., welche stark sauer und nicht sehr konzentriert ist, durch Metaphosphorsäure nicht gefällt wird, u. ferner, dafs man in wss., stark verd. Adeninlsgg. keinen Nd. mit Metaphosphorsäure erhält, wenn man sofort einen Überschufs derselben zusetzt. *Adeningoldchlorid*, $C_5H_5N_5(HCl)_2AuCl_3.H_2O$. Das Salz scheidet sich aus einer salzsauren Adeninlsg. durch Goldchlorid bei genügender Konzentration in glänzenden, orangefarbenen Krystallen ab. (Z. **17**. 468—510. 17/1. Berlin. Physiol. Inst. chem. Abtl.) SACHSSE.

C. Häussermann, *Über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols I.* Für die Elektrolyse des Nitrobenzols wurde dasselbe in eine alkoh., mit Natronlauge versetzte Lsg. (2,5 g Nitrobenzol, 40 g Natronhydrat, 50 ccm W., 350 ccm A.) gebracht. Diese Lsg. befand sich nur an der aus Eisenblech hergestellten Kathode; die aus Kohle bestehende Anode tauchte in verd. Natronlauge und war durch eine Thonzelle von der Kathode getrennt. Bei der Elektrolyse, die mit einer Spannung von 6 Volt, einer Stromstärke von 6—8 Ampère und einer Elektrodenfläche von je 7 × 12 qcm ausgeführt wurde, entwickelte sich wenig Wasserstoff, und es schied sich *Hydrazobenzol* in ca. 60% der theoretischen Ausbeute aus. Bei der Elektrolyse von o-Nitrotoluol entstand Hydrazotoluol in geringerer Ausbeute. Bei der Elektrolyse in saurer Lsg. enthielt die Fl. im Kathodenraume 25 g Nitrobenzol, 30 g H_2SO_4, 100 ccm W., 300 ccm A. Hierbei bildet sich ein Nd. von Benzidinsulfat und aus dem Filtrat hiervon beim Verdünnen mit W. eine geringe M. Azoxybenzol. Dafs sich auch in saurer Lsg. Azoverbb. bilden, beweist, dafs für die Natur des entstehenden Körpers nur die Energie der Wasserstoffzufuhr entscheidend ist. (ChZ. **17**. 129. 1/2. Stuttgart.) BODLÄNDER.

E. Dreher und **St. v. Kostanecki**, *Über die Konstitution der Monoxyxanthone.* (**92**. II. 111.) β-Oxyxanthon geht durch Zn-Staub in *Methylendiphenylenoxyd*,

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>C_6H_4$, über, für das Vff. den Namen *Xanthen* vorschlagen. Um zu entscheiden, welche Formel dem α- und β-Monoxyxanthon zukommt, haben Vff. aus m-Xylorcin, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, und Salicylsäure das *1-Oxy-2-4-dimethylxanthon*, $C_{15}H_{12}O_3(CH_3)_2OH$, gelbe Nadeln aus A., F. 160°, dargestellt, das in seinen Eigenschaften sich dem α-Xanthon anschliefst. Da das Oxydimethylxanthon die Formel:



haben mufs, ist *α-Oxyxanthon* das *1-Oxyxanthon* und das *β-Oxyxanthon*, das *3-Oxyxanthon*. Das Oxyxanthon aus Orcin ist 3-Oxy-1-methylxanthon. Auch *4-Oxyxanthon* — aus Brenzkatechin — giebt mit Zn-Staub Xanthen. Als Nebenprod. und in gröfserer Menge bei Überschufs an Salicylsäure entsteht neben 4-Oxyxanthon das *o-Dixanthon*, $C_{20}H_{10}O_4$, Nadeln aus Eg., F. 317°. *Methylierungsversuche* zeigten, dafs 1-Oxyxanthon nicht methylierbar ist, entsprechend entsteht aus 1,3-Isoeuxanthon nur der *Monomethyläther*, $C_{13}H_6O_2(OCH_3)(OH)$, Nadeln, F. 145°. *2-Oxyxanthonmethyläther*, $C_{14}H_{10}O_3$, Nadeln aus A., F. 131,5°; *3-Oxyxanthonmethyläther*, $C_{14}H_{10}O_3$, Nadeln aus A., F. 128,5°; *4-Oxyxanthonmethyläther*, $C_{14}H_{10}O_3$, Nadeln aus A., F. 165°. (B. **26**. 71—78. 23/1. [9/1.] Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Über Stereoisomerie bei asymmetrischen Hydrazonen.* Vf. hat durch OVERTON (S. 424) die Verss. von HANTZSCH und KRAFT (**92**. I. 194) über stereoisomere Hydrazone fortsetzen lassen. Hierbei wurde gefunden, dafs weder aus symmetrischen noch aus asymmetrischen Ketonen durch Hydrazine ein anderes als das normale (willkürlich mit α bezeichnete) Hydrazon erhalten wird, dafs aber ein zweites Hydrazon (willkürlich als β bezeichnet) aus asymmetrischen Ketonchloriden entsteht, und zwar neben dem normalen und mit nur 10—12%. Die Bildungsweise dieser Hydrazone, $C_6H_5RN.\overset{X.C.Y}{\overset{\|}{N}}$ und $\overset{X.C.Y}{\overset{\|}{N}}.NRC_6H_5$, erinnert an die der Oxime, die relativen Eigenschaften ebenfalls, das in gröfserer Menge entstehende hat höheren F. und geringere Löslichkeit. Salzsäure wandelt die labile Form mit niederem F. in die stabile um, ebenso folgeweise Behandlung mit Acetylchlorid und Ammoniak, hierbei wird aber auch der umgekehrte Verlauf beobachtet. Strukturisomerie im Sinne der Formeln $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C:N.NHC_6H_5$ und $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH\\|\\N.C_6H_5\end{matrix}$, ist ausgeschlossen durch das Auftreten zweier isomerer Diphenylhydrazone, $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C:N.N(C_6H_5)_2$. Die spezielle Konfigurationsbestimmung steht noch aus, annehmen kann man vorläufig für das hochschmelzende α-Hydrazon, Nachbarstellung von $NH.C_6H_5$ und nicht substituiertem Phenyl, also:

$C_6H_5.C.C_6H_4.X$	$C_6H_5.C.C_6H_4.X$
$C_6H_5R.N.\ddot{N}$	$\ddot{N}.NRC_6H_5$
stabil, hochschm. α	labil, niedrigschm. β

Vf. betont dann nochmals die Analogie zwischen stereoisomeren N-Verbb. und relativ geometrisch isomeren C-Verbb. (solchen mit Doppelbindung) und das Hervortreten der Analogie in seinen Formeln im Gegensatz zu denen von MEYER u. AUWERS.

nach HANTZSCH	Benzaldoxime		Zimmtsäure	
	$C_6H_5.C.H$	$C_6H_5.C.H$	$C_6H_5.CH$	$C_6H_5.CH$
	$HO\ddot{N}$	$\ddot{N}OH$	$COOH.\ddot{C}H$	$\ddot{C}H.COOH$

Benzaldoxime nach MEYER $\left\{\begin{array}{ll} C_6H_5.C.H & C_6H_5.CH \\ \ddot{N} & \ddot{N} \\ H\dot{O} & \dot{O}H \end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{ll} C_6H_5.C.H & C_6H_5.CH \\ \ddot{C}H & \ddot{C}H \\ \dot{C}O & \dot{C}O \\ H\dot{O} & \dot{O}H \end{array}\right\}$ Zimmtsäure.

Die MEYER'schen Formeln verlegen die Ursache der Isomerie bei den Oximen in das Sauerstoffatom, bei den Hydrazonen in das nicht doppelt gebundene Stickstoffatom, die Analogie zwischen Oximen, Hydrazonen u. relativ asymmetrischen Kohlenstoffverbb, fällt also ganz weg. Gegenüber den Einwänden, die seine Auffassung der BECKMANN'schen Umlagerung und ihre Benutzung zur Konfigurationsbestimmung von MEYER und v. MILLER (**92**. I. 298; **92**. II. 406) erfahren, macht Vf. geltend, daſs auch Esterbildung und Esterspaltung durch katalysierende Säuren nur nach Anfangs- und Endzustand bekannt sind, ebenso wie bei der BECKMANN'schen Umlagerung.

Die Entdeckung stereoisomerer Diphenylhydrazone macht übrigens für die stereoisomeren Diphenylthiosemicarbazide MARCKWALD's (**92**. II. 911) die Bevorzugung der MEYER'schen Formeln überflüssig.

V. Meyer bemerkt in einer Nachschrift, daſs seine und AUWERS' Anschauung der Oxime und Hydrazone sich nur räumlich genau ausdrücken läſst. In Worten ist sie: Wie das Hydroxylwasserstoffatom der Oxime, so werden auch die R-Gruppen eines Hydrazons, $NY.C:N.NR_2$, durch die gleichzeitige Anziehung der beiden N-Atome aus der Ebene entfernt und in eine Lage gebracht, welche sie räumlich den beiden Stickstoffatomen möglichst nahe bringt. Also:

$$\begin{array}{lll} a.C.b & & a.C.b \\ \dot{N} & \text{und} & \ddot{N} \\ (C_6H_5)_2\dot{N} & & \dot{N}(C_6H_5)_2 \end{array}$$

(B. **26**. 9—17. 23/1. [29/12. 92.] Zürich.) WAGNER.

B. Overton, *Über stereoisomere Phenyl- und Diphenylhydrazone.* (S. HANTZSCH S. 423.) Die Ketone — auſser Benzil — wurden nach GATTERMANN mit $AlCl_3$ dargestellt, die Ketonchloride nach HANTZSCH und KRAFT, Phenylhydrazin wurde durch Ausfrieren aus dem doppelten Volum Ä. bei —10° gereinigt. Normale Hydrazine wurden durch Zusatz des Hydrazins zur Eisessiglsg. der Ketone erhalten, die β-Hydrazone wurden in absolutem Ä. dargestellt, weil die Chlorhydrate mit Ä. sich besser als aus Chlf. abscheiden. Beschrieben sind I vom p-Tolylphenylketon das *α-Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{18}N_2$, F. 109°; das *β-Phenylhydrazon* war nicht zu isolieren; *α-Diphenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}N_2$, F. 122°; *β-Diphenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}N_2$, F. 95—96°; II vom *p-Chlorbenzophenon-α-phenylhydrazon*, $C_{19}H_{15}N_2Cl$, F. 106°; *α-Diphenylhydrazon*, $C_{25}H_{19}N_2Cl$, F. 130°; III vom *o-Chlorbenzophenon*, $C_{13}H_9OCl$, Öl, K. 330°; die Hydrazone sind ölig; IV vom *Benzil*. Mit Phenylhydrazin liefert *Chlorobenzil*, $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$, gleich das Dihydrazon, Diphenylhydrazin das *Monohydrazin*, $C_{26}H_{20}N_2$, F. 108°; V vom *Anisylphenylketon* α- und *β-Phenylhydrazon* sind von HANTZSCH und KRAFT beschrieben, *α-Diphenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}N_2O$, gelbe Prismen, F. 151—152°, *β-Diphenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}N_2O$, F. 115°. (B. **26**. 18—34. 23/1. [29/12. 92.] Zürich. HANTZSCH's Lab.) WAGNER.

St. Niementowski, *Zur Kenntnis der Diazoamidoverbindungen I.* Während salpetrige Säure aromatische Amine in der Regel in der Diazoverbb. verwandelt, entstehen zuweilen auch bei überschüssiger Säure, besonders in neutralen oder schwach sauren Lsgg., Diazoamidoverbb. Soweit Material vorliegt, scheinen Diazoamidoverbb. vorzugsweise aus neutralen Basen oder solchen mit wenig ausgesprochenem chemischen Charakter zu entstehen, nicht aber aus starken Basen oder aus Basen mit stark sauren Gruppen. Vf. will untersuchen 1. den Einfluſs wechselnder Säuremenge, 2. den Ein-

flufs der Konstitution des Amins bei gleicher Säuremenge. Angeregt wurden die Verss. durch die nahezu quantitative Bildung einer Diazoamidoverb. aus o-Amido-p-tolunitril nach:

$$2CH_3.C_6H_3{<}^{CN}_{NH_2} + HCl + KNO_2 = KCl + 2H_2O +$$

$$CH_3.C_6H_3{<}^{CN}_{N:N.NH}{>}^{CN}C_6H_3.CH_3.$$

Rein wurde die Substanz nicht gewonnen, weil sie aufserordentlich leicht verseift wird. Wendet man bei der Darst. mehr salpetrige Säure an — 1 Mol. auf 1 Mol. Amin —, so sinkt die Ausbeute auf 60—70%, Überschufs an HCl läfst mehr und mehr Diazoverb. entstehen. Das Verseifungsprodukt m-Homoanthranilsäure liefert unter den Bildungen, unter welchen beim Nitril 60—70% Diazoamidoverbb. entstehen, nur Diazoverb., bei 1 Mol. salpetriger Säure auf 2 Mol. Anthranilsäure aber anscheinend auch etwas Diazoamidoverb. Der Diazoamidokörper aus Nitril wurde mit α- und β-Naphtol, sowie Resorcin behandelt, es entstanden Azokörper, die zum Teil — bei α-Naphtol völlig — völlig verseift waren. *β-Naphtolazo-p-tolunitril*, $CH_3.C_6H_3{<}^{CN}_{N:N.C_{10}H_6OH}$, blutrote Nadeln, F. 227°; *β-Naphtolazo-p-toluylsäure*, $CH_3.C_6H_3{<}^{COOH}_{N:N.C_{10}H_6OH}$, hellrote Nadeln aus Amylalkohol, F. 282° unter Zersetzung; *α-Naphtolazo-p-toluylsäure*, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, rote Nadeln aus sd. Eg., F. 270° unter Zers., *Resorcindisazo-p-tolunitril*, $C_{22}H_{16}N_6O_2$, ziegelrot, F. 287°. (B. **26**. 49—55. 23/1. [5/1.] Lemberg. Lab. f. allgem. Chem. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Umwandlung von Campher in Camphersäure.* Bekanntlich können die Substanzen, die den Isonitrosorest R.C(NOH).R′ enthalten, leicht in die isomeren Verbb. R.CO.NH.R′ oder R.NH.CO.R′ umgewandelt werden. Eine ähnliche Umwandlung erfahren auch die Isonitrosoketone, R.CO.C(NOH).R′. Ein Beispiel hierfür hat schon WEGERHOFF (**88**. 1307) gegeben, der aus dem Monoxim des Phenanthrenchinons das Diphenimid erhalten hat. Da nun der Isonitrosocampher von CLAISEN und MANASSE zweifellos die Gruppe —CO—C(NOH)— enthält, so mufste man erwarten, dafs auch diese Substanz sich in das Imid einer zweibasischen Säure, in diesem Falle Camphersäure, umwandeln liefse. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Man l. 1 g Nitrosocampher in ungefähr dem 10-fachen Gewichte konz. Schwefelsäure und erwärmt die schwach braun gefärbte Lsg. ca. 5 Minuten lang auf dem Wasserbade. Beim Verdünnen mit W. scheiden sich weifse Nadeln ab, die nach Zus. und Eigenschaften mit dem Camphersäureimid übereinstimmen. Bis dahin hat man das Camphersäureimid nur aus der Säure und ihren Derivaten, und die Säure ihrerseits aus dem Campher und seinen Derivaten durch Oxydationsprozesse erhalten, die in verschiedener Weise gedeutet werden können. Die vom Vf. gefundene Rk. hat daher ein besonderes Interesse, weil sie ohne Anwendung von Oxydationsmitteln von dem Nitrosylderivat des Camphers zu dem Imid der Camphersäure führt. Die Umwandlung läfst sich durch das Schema ausdrücken:

$$C_8H_{14}{<}^{CH_2}_{CO} \qquad C_8H_{14}{<}^{CNOH}_{CO} \qquad C_8H_{14}{<}^{CO}_{CO}{>}NH,$$

woraus folgt, dafs die beiden Carboxyle der Camphersäure nur aus der —CO—CH_2-Gruppe des Camphers abstammen können. (RAL. [5.] **1**. 441—44. [18/12.* 92.) SACHSSE.

Ugo Alvisi, *Camphergruppe.* An seine frühere Unters. (**92**. I. 200) über die Oxydation des α-Dibromcamphers und die Einw. von Phenylhydrazin auf denselben knüpft Vf. nunmehr die Unters. des β-Dibromcamphers in demselben Sinne. Bei

Einw. des Phenylhydrazins auf den β-Dibromcampher erhält man die Verb. $C_{10}H_{14}(C_6H_5N_2H)_2$ nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}Br_2O + 4C_6H_5N_2H_3 = 2C_6H_5N_2H_3.HBr + H_2O + C_{10}H_{14}(C_6H_5N_2H)_2.$$

Die Verb. ist amorph, schm. bei 68,5°, ist in W. unl., in A., Ä., Bzl. u. Essigsäure l. Die salzsaure Lsg. giebt mit Platinchlorid einen bald sich zersetzenden Nd. Vf. hat das Hydrazon, $C_{10}H_{14}(C_6H_5N_2H)_2$, zu Verss. benutzt, um daraus ein Nitril einer Säure $C_8H_{12}(COOH)_2$ zu erhalten, nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}(C_6H_5N_2H)_2 = 2C_6H_5NH_2 + C_8H_{12}(CN)_2.$$

Durch die Hydrogenation des Nitrils würde dann die entsprechende Base $C_8H_{12}(CH_2NH_2)_2$ entstehen können. Die Verss. führten indes zu keinem bestimmten Resultate. Auch die Oxydation des β-Dibromcamphers mit Permanganat war im Ganzen ergebnislos. (RAL. [5.] **1**. II. 444—51. [18/12.* 92.].) SACHSSE.

Raoult Varet, *Verbindungen des Chinolins mit den Haloidsalzen des Silbers.* Bei Einw. von überschüssigem Chinolin auf Chlor-, Brom- und Jodsilber erhält man Verbb. von 1 Mol. Base und 1 Mol. der Silberverb., z. B. $AgCl.C_9H_7N$. Diese Verbb. sind beständiger als die mit dem Pyridin, wahrscheinlich weil bei gew. Temperatur die Dampfspannung des Pyridins beträchtlich ist. Die aus Pyridin und Chinolin, tertiären Basen, entstehenden Verbb. sind weniger beständig als die mit Piperidin, einer sekundären Base. Chlor-, Brom- und Jodsilber l. sich im Chinolin nicht auf, die Verb. erfolgt einfach dadurch, daſs man die Salze feingepulvert hineinwirft, wobei dieselben allmählich an Volum zunehmen und sich in Krystalle der Verb. verwandeln. Dagegen l. sich Cyansilber leicht in Chinolin auf und giebt die Verb. $AgCN.2C_9H_7N$. (Cr. **116**. 60—62. [9/2.* 92.].) SACHSSE.

P. C. Plugge, *Beiträge zur Kenntnis des Cerberins.* Schon vor 30 Jahren wurde von DE VRIJ aus den Samen von Cerbera Odollam Gaertn. der giftige Bestandteil isoliert und als Cerberin beschrieben. Inzwischen wurden in den nah verwandten, auch zur Familie der Apocyneen gehörigen Pflanzen Tanghinia venenifera Poir., Thevetia nervifolia Juss. u. Thevetia Ycottli Dec. von ARNAUD, DE VRIJ und BLAS, u. von HERRERA die dem Cerberin sehr ähnlichen Stoffe Tanghinin, Thevetin und Thevetosin gefunden. Kürzlich hat auch ZOTOS (Dorpat 1892) aus einer mexikanischen Cerberaart ein Cerberin isoliert und beschrieben, welches jedoch mit dem Cerberin aus C. Odollam nicht völlig identisch zu sein scheint. Ihrer Wirkung nach gehören alle diese Gifte in die Gruppe des Digitalins.

Cerbera Odollam Gaertn. kommt in ganz Indien, besonders längs der Küste vor. Die baumartige Pflanze hat rote, apfelähnliche zweikernige Früchte, die bald vertrocknen. Die Kerne enthalten 2,4% Asche und sehr viel (77%) Fett.

Zur Darstellung werden die Kerne zunächst zwischen warmen Platten kräftig ausgepreſst, wodurch ein groſser Teil des Fettes entfernt wird, dann mit kochendem 80%igen A. extrahiert und aus dem gewonnenen Exktrakt ein groſser Teil des A. wieder abdestilliert. Man filtriert von dem ausgeschiedenen Fett ab und schüttelt die alkohol. Lsg. mit PAe. durch, welcher die letzten Spuren Fett aufnimmt. Die aus dem A. sich abscheidenden, dunkel gefärbten Krystallmassen werden mit PAe. gewaschen, einige Male aus siedendem A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und zuletzt noch ein paarmal mit Ä. ausgeschüttelt. Die Ausbeute beträgt ca. 0,1%.

So gereinigt, bildet das Cerberin farblose, geruchlose, bitterschmeckende Krystalle von sehr mannigfachen Formen. Dieselben haben F. 191—192°, sind ll. in A., Chlf., Isobutylalkohol und Amylalkohol, Eg., geschmolzenem Phenol und Urethan, wl. in Ä., Bzl. und CCl_4, swl. in W. und CS_2, unl. in PAe., und zeigen im polarisierten

Licht prächtige Farbenerscheinungen (Auslöschung in der Richtung der Pfeile der Abbildungen). Das Cerberin ist linksdrehend, $[\alpha]_D$ in A. = —74 bis 75°. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung scheint es die Zus. $C_{37}H_{40}O_8$ zu haben. Es giebt keine Alkaloidrkk. Konz. Schwefels. färbt das Cerberin orange, bei der Auflösung geht die Farbe in gelb und nach einiger Zeit in violett-blau über. Schwefels. u. Thymol, α-Naphtol oder Glykolsäure geben die für Zucker, Glykoside und aromatische Aldehyde charakteristischen Rot- oder Violettfärbungen. Konz. Schwefels. und Furfurol, Anisaldehyd, Vanillin, Heliotropin und Opiansäure färben kirschrot-violettblau, Homosalicylaldehyd gelbrot, später grün. Schwefels. unter Zusatz von Oxydationsmitteln giebt sofort blau-violett. Es scheint danach, dafs das Cerberin ein Glykosid mit Phenolgruppen ist. Allerdings ist dasselbe in Alkalien nicht leichter l. als in W.

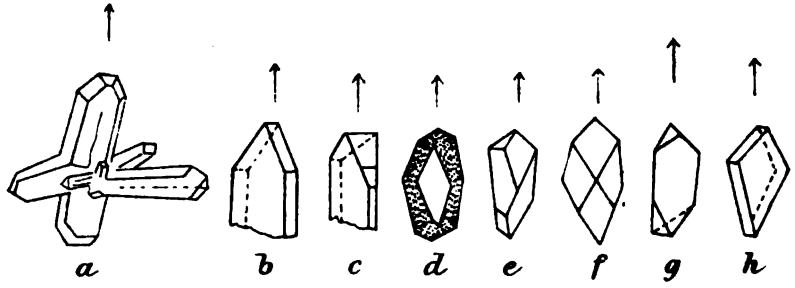


Fig. 23.

Beim Erhitzen mit alkoh. Schwefels. spaltet sich das Cerberin in Zucker, der zwar nicht in erheblicher Menge auftritt, aber als Glucosazon sicher nachgewiesen wurde, und *Cerberetin*. Dieses ist ein amorphes, citronengelbes Pulver vom F. 85,5°, wl. in W., l. in A. und auch in Bzl., Ä. und Chlf., unl. in PAe. u. optisch inaktiv. Es ist auch giftig. Mit Schwefels. färbt es sich rotbraun-violett, übrigens zeigt es dieselben Rkk. wie Cerberin, von dem es sich leicht durch die intensiv gelbe Farbe auch in verd. alkoh. Lsgg. unterscheiden läfst.

Mit dem *Tanghinin* und *Thevetin* hat *Cerberin* viel ähnliches, alle drei sind stickstofffreie Gifte. Dem Tanghinin wurde von ARNAUD auch die Zus. $C_{37}H_{40}O_8$ zugeschrieben, dasselbe ist aber mit Cerberin nicht identisch. Es hat $[\alpha]_D$ —67° in alkoh. Lsg., andere Löslichkeit in A. und W. und liefert beim Erhitzen mit Säuren keinen Zucker. Die Lsg. in Furfurol und Schwefels. zeigt im Spektrometer Absorptionsstreifen bei 58–60°, während bei Cerberin dieselben bei 53—55° liegen. Von Thevetin ist dieses schon durch seine Zus. verschieden.

Seine physiologische Wirkung ähnelt der des Digitalins, ohne dessen Nachteile zu haben. Es dürfte deshalb nach Vfs. Ansicht eine willkommene Bereicherung unseres Arzneischatzes bilden. (NedPh. **4**. 1—29. [13/1.*] Groningen.) MUHLERT.

Nicolai Kromer, *Über das Glykosid der Ipomoea pandurata. M.* Die Droge Ipomoea pandurata Meyer, s. Convolvulus panduratus L. (Man-in the ground root, Man root, Man of the earth, Wild Jalap and Wild Polato) wird in Amerika als vorzügliches Mittel gegen Steinbeschwerden gerühmt. Die Wurzel ist länglich, cylindrisch (2—3 Fufs lang, ein bis mehrere Zoll dick, verdünnt sich plötzlich zur Dicke eines Fingers und exsudiert einen harzigen Milchsaft. Sie ist aufsen graubraun, innen grauweifs und schmeckt eigentümlich bitter. Anatomisch folgt die Wurzel dem Typus aller Convolvulaceen, und finden sich im Rindenparenchym Milchsaftzellen und auch Gefäfse. Zur Gewinnung des von CONSTANZ MANZ (1881) beschrie-

benen glykosidischen Körpers benutzte Vf. die sich schon früher bei anderen Convolvulaceenglykosiden bewährte Methode (S. 310) u. fand in der Wurzel als Hauptmasse einen in Ä. unl. Bestandteil (Ipomoeïn), ferner kleine Mengen eines in Ä. l. und eines in PAe. l. halbflüssigen Körpers. Die Unters. des Hauptbestandteils ergab Folgendes:

1. Das in Ä. unl. Glykosid *Ipomoeïn*, $C_{78}H_{132}O_{36}$ (F. 170°, weifses Pulver, unl. in Ä., PAe., Bzl., Chlf.; ll. in A., Eg.; mit konz. H_2SO_4 rot, durch Zusatz von NaOH lebhaft rot) ist von den bekannten Convolvulaceenglykosiden verschieden.

2. Ipomoeïn wird durch Einw. von Basen [$Ba(OH)_2$] in eine flüchtige Säure $C_5H_8O_2$ (wahrscheinlich β-Methylkrotonsäure) und *Ipoeïnsäure*, $C_{34}H_{62}O_{18}$ (F. 135 bis 140°; erweicht bei 115°, hellgelbes, amorphes Pulver, einbasisch, zersetzt Carbonate; Glykosidsäure) nach der Gleichung:

$$C_{78}H_{132}O_{36} + 2Ba(OH)_2 = (C_5H_7O_2)_2Ba + (C_{34}H_{61}O_{18})_2Ba$$

gespalten.

3. Mineralsäuren spalten die Ipoeïnsäure in *Ipomeolsäure*, $C_{16}H_{32}O_8$ (F. 60,6° federförmige, konzentrisch gruppierte Nadeln, l. in A.; einbasisch) und Zucker (hellbraun, amorph, stark hygroskopisch, reduziert FEHLING'sche Lsg., gärt mit Hefe, giebt eine bei 198° schm. Phenylhydrazinverb.):

$$C_{34}H_{62}O_{18} + 3H_2O = C_{16}H_{32}O_8 + 3C_6H_{12}O_6.$$

4. Ipomoeïn wird durch Mineralsäuren in Ipomeolsäure, Zucker und eine flüchtige Säure $C_5H_8O_2$ (F. 60,8°, stark lichtbrechende rhombische Nadeln aus Ä.) vielleicht β-Methylkrotonsäure gespalten:

$$C_{78}H_{132}O_{36} + 10H_2O = 8C_5H_8O_2 + C_{16}H_{32}O_8 + 6C_6H_{12}O_6.$$

5. Salpetersäure oxydiert das Ipomoeïn in eine Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ (F. 98,6°, Nadeln, l. in h. W.) und eine Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$. (PRu. **32**. 1—5. 17—21 und 33—38. [3. 10. und 17. Jan.] Dorpat. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

Engelhardt, *Einiges über Hyänanchin.* Das Hyänanchin ist der Bitterstoff aus Hyänanche globosa Lamb. s. Toxicodendron capense Thbg., einer im südlichen Afrika heimischen Buxacee. Die Früchte werden zum Vergiften der Hyänen benutzt. Das Hyänanchin stellte Vf. noch nach der alten Vorschrift von HECKEL dar, da ihm ein neues Verf. nicht gelungen war. Es ist kein Glykosid, auch kein Alkaloid, besitzt keinen sauren Charakter, sondern ist, wie das Pikrotoxinin, ein indifferenter Bitterstoff, der in einer Menge von 3% in den Fruchtschalen enthalten ist; diese Quantität wurde aus dem physiologischen Verhalten geschätzt. Das Hyänanchin gehört zu den zentralen Krampfgiften u. unterscheidet sich vom Strychnin dadurch, dafs es das Gehirn stärker angreift, als das Rückenmark. (Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat. **8**. 1; RPha. **4**. 3. 1/2.) PROSKAUER.

Carl Mohrberg, *Über Cephalanthin.* Das Bastparenchym der Rinde von Cephalanthus occidentalis besteht fast nur aus Gerbsäure. Bereits CLASSEN hatte den Bitterstoff (**89**. II. 258) dargestellt. Vf. erhielt ihn als amorphes, weifses Pulver, das noch in einer Lsg. von 1 : 15000 bitter schmeckt; es ist in W., Ä. u. Chlf. wl., unl. in Bzl. und PAe. HCl färbt das Alkaloid nach dem Verdampfen schön violett, Vanadinschwefelsäure rosa, FRÖHDE's Reagens schmutzig braun. Säuren spalten es bei 120° unter Druck in Zucker und einen Körper von der Zus. $C_{16}H_{18}O_3$, welchen Vf. Cephalanthin nennt. Die ursprüngliche Verb. $C_{22}H_{24}O_6$ schm. bei 180,1° C., spez. Drehung +20,25°. Die Verss. an Tieren führten Vf. zu der Ansicht, den Bitterstoff zu Verss. an Menschen keinesfalls zu empfehlen. Kein anderes Bittermittel kann mit demjenigen aus Cephalanthus in Vergleich gestellt werden. (Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat. **8**. 20; RPha. **4**. 4. 1/2.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

A. Gautier, *Ampelochromsäuren.* (BPar. [3.] **7**. 823—29. — C. **92**. I. 899.) SACHSSE.

John Bennet Lawes und **Joseph Henry Gilbert**, *Die Stickstoffquellen der Leguminosen.* (BIED. **22**. 3—8. — C. **90**. I. 922.) ARENDT.

Erich Harnack, *Über die Zusammensetzung des menschlichen Schweifses und den relativen Salzgehalt der Körperflüssigkeiten.* Der Schweifs, dessen Zus. Vf. mitteilt, stammte von einem Rheumatiker. Die mit I bezeichnete Portion betrug 710 ccm und war innerhalb einer Stunde entleert; die mit II bezeichnete betrug 598 ccm als Resultat 24stündigen Schwitzens.

	I	II
Reaktion	neutral	neutral
D.	1005,8	1005,3
W. und flüchtige Stoffe:	990,9‰	991,55‰
feste Stoffe	9,1 „	8,45 „
und zwar organ. Substanzen	2,4 „	1,95 „
anorgan. Substanzen	6,7 „	6,50 „
darunter NaCl	5,2 „	5,2 „
Calciumphosphat	0,2 „	0,3 „
Magnesiumphosphat	0,1 „	
Schwefelsäure	0,6 „	0,5 „
Kali	0,5 „	0,4 „
Harnstoff	1,2 „	1,0 „

Es ist demnach in 1 Stde. nicht viel weniger als 1 g Harnstoff durch den Schweifs zur Ausscheidung gekommen. Von den organ. Substanzen war etwa $^1/_4$ durch $AgNO_3$ fällbar; Rhodanammonium konnte in beiden Fällen bestimmt nachgewiesen werden, dagegen kein Eisen.

Der Schweifs gehört zu den allerverdünntesten Fll. Hinsichtlich der anorgan. Salze steht er dem Harn nahe, wie es überhaupt bemerkenswert ist, dafs selbst in die verdünntesten Körperfll. die anorganischen Salze ziemlich in derselben Quantität übergehen, in der sie in der Blutflüssigkeit enthalten sind. Der Salzgehalt ist in manchen Sekreten sogar noch gröfser als im Blutplasma:

Blutplasma	8,5‰ Salze	Humor aqueus	7,7‰
Harn bei Fleischnahrung	12,0 „ „	Thränenflüssigkeit	14,0 „
Harn bei Brotnahrung	7,0 „ „	Schweifs	6,6 „

Dabei sind im Blutplasma 90‰ organische Stoffe vorhanden, im Harn bei Brotnahrung ca. 22‰, im Humor aqueus 5,4‰, im Schweifs 2,2‰. Der relative Salzgehalt einer Körperflüssigkeit, d. h. das Verhältnis der Salzmenge zur Menge der festen Stoffe mufs um so gröfser sein, je verdünnter die Fl. ist. Es ergeben sich für die verschiedenen Körperflüssigkeiten folgende Mittelzahlen (Menge der Salze in Prozenten der festen Stoffe):

Blutplasma	8—6 %	Harn bei Brotkost	30—40%
Lymphe	17—20 „	Fruchtwasser	43,3 „
Hydrocele	14,6 „	Hydramnion	43,7 „
Pericardium	15,0 „	Hautoedem	59,4 „
Pleura	16,8 „	Humor aqueus	64,1 „
Darmtranssudat	28 „	Cerebrospinalfl.	68,1 „
Dysenter. Transsudat	28 „	Thränen	72,2 „
Peritoneum	29,3 „	Schweifs	75,0 „
Harn bei Fleischkost	21,9 „		

Der Schweifs ist also die relativ salzreichste aller Körperfil. und zugleich die verdünnteste. Letzteres mufs so sein, einmal um dem Körper auf diesem Wege energisch W. zu entziehen, und sodann, weil im anderen Falle die festen Bestandteile des Schweifses sich auf der Hautoberfläche ausscheiden und eine Kruste bilden würden. (FM. 11. 91—94. 1/2. Halle.) PROSKAUER.

M. Hahn und **M. Nencki**, *Die Eck'sche Fistel der unteren Hohlvene und der Pfortader und ihre Folgen für den Organismus.* Der Harn von Hunden, an denen man die ECK'sche Operation ausgeführt hatte, unterschied sich in Bezug auf Zus. wenig von dem Harne normaler Hunde. Unter den N-haltigen Bestandteilen mufste natürlich die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffs das meiste Interesse beanspruchen. Die Verss. von SCHRÖDER haben gezeigt, dafs die Leber an der Bildung des Harnstoffs beteiligt ist, und es war daher wichtig, am lebenden Körper zu beweisen, was SCHRÖDER an der frisch exstirpierten Leber bewiesen hat. Die ECK'sche Operation allein hat schon, obwohl schwach, Einfluſs auf die Verminderung des Harnstoffs, dagegen führte die Analyse des Harns von Hunden, an denen nicht nur die ECK'sche Operation ausgeführt war, sondern denen man auch die Arterie unterbunden hatte, zu ganz befriedigenden Resultaten. Neben der Verminderung des Harnstoffs geht die Vermehrung der Harnsäure und des Ammoniaks einher. Diese Vermehrung des Ammoniaks ist manchmal nur relativ mit Bezug auf den N des Harns und den Gesamtstickstoff, manchmal auch absolut, wenn die Tiere mindestens 20 Stunden lang die Operation überleben. Die Ausscheidung nimmt rasch zu, sobald bei den Tieren die ersten krankhaften Erscheinungen eintreten. Hiermit entsteht die Frage, unter welcher Form der Organismus dieses Ammoniak ausscheidet, und diese Frage entscheiden Vff. dadurch, dafs sie das Auftreten von carbaminsaurem Ammoniak im Harne operierter Tiere nachweisen. Die Leber scheint nicht das einzige Organ zu sein, in welchem dieses Salz in Harnstoff umgewandelt wird. Der Harn von Hunden, denen man die Leber exstirpiert hat, oder an denen man die ECK'sche Operation ausgeführt hat, verbunden mit der Ligatur der Leberarterie, ist niemals frei von Harnstoff. (Arch. Scienc. Biol. 1. 447—93.) SACHSSE.

N. v. Lorenz, *Verhalten der Eiweifskörper gegen konzentrierte Jodwasserstoffsäure.* Vf. hat verschiedene Eiweifskörper nach der ZEISEL'schen Methode auf die Abspaltung von Methyljodid durch Einw. von HJ geprüft. Ein Serumnucleïn und ein Eiweifsnucleïn gaben etwa 1,5% Methoxyl entsprechende Mengen von Jodsilber bei diesem Verf., Konglutin und ein Soja-Caseïn gaben jedoch nicht den 10. Teil davon. Nachdem die beiden Nucleïne durch Auflösen in sehr verd. Kalilauge und Fällung mit Säure gereinigt worden waren, ergaben sie ebenfalls fast nichts. Ebenso verhielten sich einige frisch dargestellte reine Nucleïne, verschiedene Caseïne aus Kuhmilch, Ziegenmilch und aus Quargelkäse, reines Eieralbumin, reines Konglutin und Caseïn aus der Sojabohne. Es kann somit angenommen werden, dafs diese Eiweifskörper kein OCH_3 oder OC_2H_5 enthalten. Dagegen ist nicht ausgeschlossen, dafs höhere Oxyalkylreste der Form OC_nH_{2n+1} im Molekül der Eiweifskörper vorkommen, da deren Alkyljodide nach der Konstruktion des Apparates nicht mehr, ohne HJ mit zuführen, in die vorgeschlagene alkoh. Silbernitratlsg. gelangen können. (Z. 17. 457 bis 458. 17/1. Wien. Landw. Chem. Vers.-Stat.) SACHSSE.

William J. Smith, *Verhalten einiger schwefelhaltiger Verbb. im Stoffwechsel.* Durch eine frühere Arbeit (92. II. 490) hat Vf. gezeigt, dafs das Sulfonal zum gröfsten Teile durch den Stoffwechsel in ein ll. S-haltige Verb., wahrscheinlich Äthylsulfosäure, umgewandelt wird, während eine Bildung von Schwefelsäure aus dem dem Organismus zugeführten Sulfonal jedenfalls nicht in nachweiser Menge stattfindet. Da über das Verhalten anderer S-haltiger Stoffe nur wenige Erfahrungen vorliegen, so hat

Vf. einige Verss. mit verschiedenen S-haltigen Körpern angestellt, zu denen ein Hund diente.

1. *Äthylmerkaptol des Acetons*, $(CH_3)_2—C—(SC_2H_5)_2$. Die Wirkung des Merkaptols ist von der des Sulfonals gänzlich verschieden. Während 2—3 g Sulfonal auf mittelgroſse Hunde schon eine starke Wirkung hervorrufen, ist das Merkaptol in mehr als doppelt so groſser Gabe ganz wirkungslos. Es liegt also hier die Thatsache vor, daſs ein leicht oxydierbarer Körper, das Merkaptol, ganz wirkungslos ist, während sein Oxydationsprodukt, das Sulfonal, gerade bei Hunden eine äuſserst charakteristische Reihe von Erscheinungen bedingt. In beiden Fällen können die Endprodukte der Umwandlung durch den Stoffwechsel nicht von verschiedener Art sein. Daraus geht hervor, daſs die Wirkung des Sulfonals selbst wesentlich durch die schwere Angreifbarkeit seines Mol. bedingt wird. Die Verss. zeigten, daſs das Merkaptol jedenfalls nicht bis zur Bildung von Schwefelsäure oxydiert wird. Im Harne fand sich Äthylsulfosäure und eine kleine Menge Sulfonal.

2. *α-Trithioaldehyd*, $C_6H_{12}S_3$. Im Harne fand sich wahrscheinlich Disulfonsulfid, dem die Formel $C_6H_{12}S_2O_4$ zukommt. Die Schwefelsäureausscheidung im Harne war nur wenig gesteigert, so daſs nur ein geringer Teil des Trithioaldehyds eine völlige Oxydation erfahren haben kann. 3. *Thioglykolsäure*, $CH_2(SH)COOH$. Hier zeigte sich eine erhebliche Zunahme der Schwefelsäureausscheidung. Von einer der Thioglykolsäure der Konstitution nach verwandten Substanz, dem Cystin, hat Goldmann gezeigt, daſs sie gleichfalls im Organismus zum groſsen Teile bis zu Schwefelsäure oxydiert wird. Während gewisse Sulfide im Organismus keine völlige Oxydation erfahren, werden Körper, welche die SH-Gruppe enthalten, bis zur Bildung von Schwefelsäure oxydiert. 4. *Äthylidendiäthylsulfon*, $CH_3.CH(SO_2C_2H_5)_2$. Aus dem Harne wurde die unveränderte Substanz wiedergewonnen. 5. *Äthylendiäthylsulfon*, $C_2H_4(SO_2.C_2H_5)_2$. Es fand keine Oxydation bis zur Bildung von Schwefelsäure statt. (Z. **17**. 459—67. 17/1. Freiburg. Lab. von Baumann.) Sachsse.

Jakowski, *Chemische Prozesse in den Eingeweiden des Menschen*. Vf. hat Gelegenheit gehabt, eine Fistel in dem Dickdarm und eine Fistel in dem Dünndarm bei zwei verschiedenen Kranken zu beobachten, und hat die daraus hervortretenden Fäkalmassen untersucht. Die Menge der aus der Dickdarmfistel entleerten Fäkalien betrug im Mittel täglich 150—200 ccm. Die Entleerung erfolgte kontinuierlich, war aber 3—4 Stunden nach der Mahlzeit besonders reichlich, in der Nacht dagegen fast Null. Die Masse hatte die Konsistenz eines halbflüssigen Breies mit 6,27% Trockensubstanz. 86,03% derselben bestand aus organischen, 13,97 aus anorganischen Stoffen. In der Substanz lieſsen sich geringe Mengen von Eiweiſssubstanzen nachweisen und nur schwache Spuren von Zucker oder wenigstens einer CuO reduzierenden Substanz. Auch Peptone, Urobilin und Spuren von Gallensäuren waren vorhanden. Bei der Dest. der Fäkalmassen mit Zusatz von Oxalsäure wurde etwas CO_2, H_2S u. Methylmerkaptan erhalten. Die Destillate, auch ohne Zusatz von Oxalsäure, enthielten stets Skatol, Indol wurde niemals gefunden, auſserdem lieſsen sich Spuren aromatischer Oxysäuren, Phenol und beträchtliche Mengen von A. nachweisen, und zwar Äthyl- und Butylalkohol. Die Entstehung dieser Alkohole erfolgt durch Gärung der Kohlehydrate unter dem Einflusse von Bakterien. Flüchtige Säuren der Fettreihe, die bei der Dest. mit übergingen, bestanden aus Capron- und Valeriansäure.

Die in dem Kolben nach der Dest. bleibende Fl. wurde filtriert und bis zur Sirupskonsistenz eingedampft. In diesem Rückstande wurde Bernsteinsäure, vielleicht Skatolcarbonsäure, aromatische Oxysäuren, Peptone, Zucker und Leucin nachgewiesen, Milchsäure blieb unsicher. Von flüchtigen Basen wurde Ammoniak und Cadaverin (Pentamethylendiamin) gefunden.

Von Bakterien wurden aus den Fäkalmassen folgende isoliert: 1. Dünne, sehr

bewegliche Stäbchen, 2,0 μ lang, 0,3—0,4 μ breit. Dieselben koagulieren frisch gekochte Milch nicht und zers. Fleisch sehr rasch. Sie sind nicht pathogen. Nach ihren Eigenschaften kann man sie als identisch mit dem *Bacillus liquefaciens ilei* ansehen, den MACFADYEN, NENCKI und SIEBER beschrieben haben. — 2. Kurze, dünne, bewegliche Stäbchen, jedenfalls identisch mit dem *Bacillus pyocyaneus Gessard.* Die Inokulation einer Kultur in die Abdominalhöhle eines Kaninchens rief den Tod des Tieres in 24 Stunden hervor. Fleisch, das mit diesem Organismus infiziert wurde, ging rasch in Zers. über, wobei starke Gasentw. mit H_2S-Geruch auftrat. Das Gas bestand zu 18,45% aus H, zu 81,85% aus CO_2. Unter den Zersetzungsprodukten des Fleisches wurde gefunden Methylmerkaptan, Skatol, Spuren aromatischer Oxyverbb. und viel flüchtige Fettsäuren. — 3. Kleiner beweglicher Coccus, meist zu Ketten vereinigt. Derselbe entspricht nach seinem Habitus und seinen ganzen Eigenschaften dem von ESCHERICH als *Streptococcus coli gracilis* beschriebenen Organismus. — 4. Kurze, dicke, wenig bewegliche Stäbchen. Dieselben konnten nicht in Reinkultur erhalten werden, sind aber wahrscheinlich identisch mit dem Organismus, den MILLER in dem Verdauungskanal gefunden und als Bacterium aerogenes beschrieben hat. — 5. Grofser beweglicher Diplococcus. Derselbe hat weder auf Milch, noch auf sterilisiertes Fleisch Einw. u. ist in Tieren nicht pathogen. — 6. Kurze, kommaartig gebogene Stäbchen, von denen eine Reinkultur nicht gelang. — 7. Grofser, gewöhnlich zu traubenförmigen Gruppen vereinigter Coccus. Derselbe zers. Fleisch nicht und ist nicht pathogen.

Aus der in einem anderen Falle vom Vf. beobachteten Dünndarmfistel wurden im Mittel pro Tag 300 g entleert. Die M. war dünnflüssig und von schwachem Geruche, die Rk. schwach sauer, da keine HCl auffindbar war, von organischen Säuren, namentlich von Essigsäure. Die M. enthielt 9,75% Trockensubstanz und 90,25% W. Die Trockensubstanz bestand aus 90,05% organischen u. 9,95% anorganischen Stoffen. Eiweifs, Zucker, Peptone und Gallenfarbstoffe waren vorhanden, von Gasen: CO_2 u. Spuren von H_2S; die Destillate enthielten aromatische Oxyverbb. und etwas Äthylalkohol. Da der Kranke keinen A. erhielt, so ist dessen Entstehung aus der Thätigkeit von Mikroorganismen zu erklären. Von nicht flüchtigen Säuren fanden sich Bernsteinsäure und etwas Milchsäure (inaktive).

Von Bakterien wurden isoliert: 1. Kurze, bewegliche Stäbchen. Dieselben waren pathogen und zeigten sich mit *Bacillus coli commune* ESCHERICH verwandt. Trotzdem glaubt Vf., dafs B. BISCHLERI vorlag, weil dieser Organismus aus Kohlehydraten optisch inaktive Milchsäure bildet, während B. coli commune aktive Milchsäure bildet. — 2. Kleiner, zu Ketten vereinigter Coccus, pathogen, nach Form, Gröfse und Habitus mit dem von MACFADYEN, NENCKI und SIEBER beschriebenen *Streptococcus liquefaciens ilei v. acidi lactici* identisch. — 3. Grofser, beweglicher Diplococcus. — 4. Kleine, kurze, bewegliche Stäbchen, durch die Eigenschaften der Kulturen und das Fehlen pathogener Wirkungen identisch mit B. liquefaciens ilei — 5. Gewöhnliche Hefe. — 6. *Bacillus pyocyaneus.* — 7. Lange, bewegliche Stäbchen. (Arch. Scienc. Biol. 1. 539—85.) SACHSSE.

Hirsch, *Untersuchungen über den Einfluſs von Alkali und Säure auf die motorischen Funktionen des Hundemagens.* Neutrale und alkal. reagierende wss. Lagg. wurden in kurzer Zeit aus dem Magen ins Duodenum übergeführt, ebenso aber auch 0,54—0,72%ige Essigsäurelsgg. Hingegen verweilten Salzsäurelsgg. von 1—5‰ HCl-Gehalt erheblich längere Zeit im Magen. 1%ige HCl-Lsgg., sowie 1,2%ige Essigsäurelsgg. führten nach kurzem Aufenthalte im Magen zum Erbrechen (bei Hunden versucht). Aus diesen Thatsachen zieht Vf. den Schlufs, dafs der Pylorus einer alkal. oder neutral oder sauer reagierenden Fl. gegenüber keiner Beeinflussung bezüglich Öffnung und Schliefsung unterliegt. Es können diese Vorgänge von der Rk. der im

Magen befindlichen Fl. nicht abhängig sein. Die Öffnung und Schliefsung des Pylorus steht vielmehr in Abhängigkeit von den Bewegungen des Magenkörpers. (Ckl. **14**. 73—77. 28/1. Gleicherwiesen.) PROSKAUER.

Julius Peiser, *Über den Einfluſs des Amylenhydrats und des Chloralhydrats auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen.* Vf. hat seine Verss. an Menschen ausgeführt. Das Chloralhydrat erhöhte den Eiweifszerfall beträchtlich, während das Amylenhydrat eine im hohen Grade eiweifsersparende Wirkung besafs, da sich im letzteren Falle die N-Ausscheidung herabgesetzt fand. Die Zufuhr von Amylenhydrat verhindert die Ausnutzung der Nahrungsstoffe keineswegs. Dem letzteren wird man vor dem Chloralhydrat als Schlafmittel in den Fällen den Vorzug einräumen müssen, in welchen während längerer Zeit die Darreichung eines Hypnotikums angezeigt ist, sowie bei allen Erkrankungen, bei denen erfahrungsgemäfs eine Steigerung des Eiweifszerfalles stattfindet, vor allem also bei Zuständen, die mit Fieber verlaufen, bei Erkrankungen, die mit hochgradiger Atemnot einhergehen, bei Anämie und zehrenden Krankheiten (Phthisis, Diabetes mellitus), sowie bei Störungen der Verdauung, in denen die Nahrungsaufnahme verringert ist. (FM. **11**. 1—6. 1/1. Halle.) PROSK.

O. Deiters, *Über die Ernährung mit Albumosepepton.* Vf. teilt seine Ergebnisse der Ernährungsverss. mit dem DENAYER'schen Fleischpepton mit, über die NOORDEN (**92**. II. 365), auf dessen Veranlassung die Verss. ausgeführt waren, bereits berichtet hatte. Das Albumosengemisch DENAYER's war völlig im stande, die chemisch-äquivalente Menge Eiweifs zu ersetzen; es ist befähigt, den Körper vor N-Verlust zu schützen. (Diss. Berlin 1892; Cm. **31**. 67—68. 4/2.) PROSKAUER.

J. Boas, *Über das Vorkommen von Schwefelwasserstoff im Magen.* In sieben Fällen von Magenerweiterung gelang es, die Ggw. von H_2S nachzuweisen. Wie dasselbe zu stande kommt, liefs sich nicht ermitteln. Da bei allen Patienten mit Eiweifszers. im Magen stets, unter Umständen sogar reichlich, HCl vorhanden war, so kann man daraus folgern, dafs 1. die Ggw. freier HCl in reichlicher Menge weder das Auftreten von Kohlehydratvergärung, noch das von Eiweifszers. zu verhindern vermag, dafs 2, trotz Fehlens freier oder auch gebundener HCl Kohlehydratgärung, bezw. Eiweifszerfall durchaus fehlen kann, und dafs 3. die wichtigste Vorbedingung für das Auftreten der genannten Gärungsprozesse die Stagnation des Inhaltes im Magen darstellt. Die Bildung von H_2S kann auch durch Zers. der Alkalisulfate, durch Karlsbader oder Marienbader Mineralwasser eingeführt, bewirkt sein, wenigstens spricht dafür ein im Wärmeschrank ausgeführter Vers. mit einem mit Na_2SO_4 versetzten Mageninhalte von Ectatikern.

Aus alledem folgt, dafs die H_2S-Bildung im Magen keine Seltenheit ist; sie kommt bei akuten Magendarmkatarrhen auch bei direkter Kommunikation des Magens mit Darmabschnitten, sowie bei der Magenerweiterung vor. Der Schwefelwasserstoff ist ferner das Produkt abnormer Eiweifszers., sie kann durch Einführung von Alkalisulfaten bedingt sein und selbst bei Ggw. von freier HCl vorkommen. (DMW. 1892. Nr. 49; Cm. **31**. 80—81. 4/4.) PROSKAUER.

N. Hess, *Ein Beitrag zur Lehre von der Verdauung und Resorption der Kohlehydrate.* Nach ABELMANN können selbst nach Ausrottung des Pankreas noch ganz beträchtliche Mengen vor Amylum verdaut und resorbiert werden. Vf. hat aufser dem Pankreas auch noch die Mundspeicheldrüsen allesamt beim Hunde ausgerottet. Nachdem sich nun gezeigt hatte, dafs der so diabetisch gewordene Hund allen eingegebenen Traubenzucker durch den Harn ausschied, wurde geprüft, wie es sich mit eingegebenem Amylum verhält. Die Verdauung und Resorption desselben war auf ein Minimum reduziert, sogar fast aufgehoben. Daraus ergiebt sich der Schlufs, dafs der Mundspeichel eine wesentliche Rolle bei der Amylumverdauung spielt. (Diss. Strafsburg 1892; Cm. **31**. 90. 4/4.) PROSKAUER.

Hanriot und **Ch. Richet**, *Über Chloralose und deren physiologische und therapeutische Wirkungen.* Bei einer Untera. von Substanzen, die im Organismus durch langsame Spaltung Chloral geben, prüften Vff. zunächst die Chloralide und speziell das Milchsäurechloralid. Dasselbe besitzt indes keine hypnotischen Eigenschaften, sondern ruft schwere Zufälle im Organismus hervor. Ausgezeichnete Resultate wurden dagegen mit der Verb. von Chloral mit Glykose, die schon von HEFFTER (**89**. I. 784) dargestellt wurde, erhalten. HEFFTER hat indes diese Verb. nicht im reinen Zustande erhalten. Zur Darstellung verfährt man folgendermafsen. Man mischt gleiche Mengen wasserfreies Chloral und trockene Glykose und erhitzt 1 Stunde lang auf 100°, worauf man beim Erkalten eine dicke M. erhält, die man mit etwas W. und dann mit sd. Ä. behandelt. Wenn man den Rückstand des Ä. mehrmals mit W. destilliert, bis alles Chloral vertrieben ist, so erhält man schliefslich einen Rückstand, aus dem man durch Krystallisation einen in k. W. wl., in h. W. u. A. ziemlich ll. Körper α und einen Körper β isolieren kann, der selbst in h. W. wl. ist. Die Verb. α krystallisiert in feinen, bei 184—186° schm. Nadeln, die flüchtig sind und die Zus. $C_8H_{11}Cl_3O_6$ haben. Durch Behandlung mit Kali erhält man keine Glykose, mit Schwefelsäure entsteht eine Disulfo- und mit Essigsäureanhydrid eine Tetracetylverb. Die Verb. krystallisiert in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 229° schm. Vf. nennt die α-Verb. *Chloralose* u. die β-Verb. *Parachloralose*. Physiologisch wirksam ist nur die Chloralose, und zwar zeigt dieselbe zwei sich eigentlich widersprechende Wirkungen, sie ist hypnotisch und vermehrt die Erregbarkeit des Rückenmarkes.

Nachdem sich Vff. von der Ungiftigkeit der Chloralose durch Verss. an Hunden überzeugt hatten, haben sie dieselbe in Dosen von 0,05—0,75 g zu sich genommen, wobei keine toxischen Wirkungen beobachtet wurden. In Dosen von 0,30 g und darüber zeigt sie eine sehr angenehme hypnotische Wirkung. Auch LANDOUSY und MOUTARD-MARTIN haben die Chloralose in Fällen hartnäckiger Schlaflosigkeit, wo andere hypnotische Mittel erfolglos blieben, mit gutem Erfolge angewandt. (Cr. **116**. 63—65. [9/1.*].) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Max Bleisch, *Über bittere Milch und die Sterilisierung der Milch durch Erhitzen unter Luftabschluſs.* Nach dem NEUHAUS-GRONWALD-ÖHLMANN'schen Verf. (**91**. I. 36. 1082; II. 722) sterilisierte Milchproben zeigten sich eigentümlich verändert; sie hatten ein abnorm transparentes Aussehen, eine leicht gelbliche Färbung u. einen intensiv bitteren Geschmack. Diese Eigenschaften traten erst ein, wenn die Dauermilch eine Zeit lang aufbewahrt worden war. Es gelang die Isolierung einer bestimmt charakterisierten Bakterienart, welche nur in den bitter gewordenen Milchproben vorgefunden wurde, hier aber fast in Reinkultur u. deren Übertragung auf sterilisierte Milch stets die beschriebenen Veränderungen wieder hervorbrachte. Die Bakterienart gehört der von HÜPPE beschriebenen Spezies (**91**. II. 722) an, auf welche bereits früher LÖFFLER (**87**. 1168) aufmerksam gemacht hatte. Auch die von KRÜGER und WEIGMANN (**91**. I. 36) isolierten Mikroben, dürften derselben Spezies angehören. Die Bakterien, welche Vf. in bitter gewordener Milch fand, sind beweglich und bilden Sporen, welche selbst nach 6 Stdn. langer Einw. des strömendes Dampfes noch nicht getötet waren.

Die völlige Sterilisierung der Milch scheiterte bisher an der Widerstandsfähigkeit sporenbildender Bakterien, deren Dauerformen erst durch die Anwendung gespannter Dämpfe von 110—120° zu Grunde gehen oder durch mindestens 6 Stunden lange kontinuierliche oder diskontinuierliche Einw. von strömendem Dampfe von 100° C. Vf. prüfte, unter welchen Bedingungen die obige Bakterienart abgetötet wurde, be-

sonders ob Luftabschluſs dazu nötig sei. Zu diesem Zwecke wurde sterilisierte Milch (der Natura-Milch-Exportgesellschaft zu Waren in Mecklenburg) mit einer gleichen Anzahl Tropfen einer Sporenaufschwemmung des hier in Rede stehenden Bakteriums geimpft; der eine Teil der Flaschen wurde mit Wattepfropf, der andere mit dem SOXHLET'schen Scheibenverschluſs versehen und im Dampfe erhitzt, bezw. gekocht. Die Verss. ergaben, daſs die unter Luftabschluſs erhitzte Milch (2½ Stunde mindestens) eine höhere Haltbarkeit besaſs, als die bei Luftzutritt behandelte. Dagegen war die Haltbarkeit nicht auf eine im Sinne einer echten Sterilisation wirkende Steigerung des Effektes der Erhitzung zurückzuführen. Wahrscheinlich hatte der Luftabschluſs nur eine durch Sauerstoffmangel bewirkte Entwicklungshemmung verursacht. Die Anwendung des Luftabschlusses bei der Sterilisierung der Milch erscheint überall da zweckmäſsig, wo es nur auf die Erzielung einer Haltbarkeit von beschränkter Dauer ankommt; denn der Luftabschluſs verhindert, bezw. verlangsamt innerhalb gewisser Zeitgrenzen das Auskeimen eines groſsen Teiles derjenigen Keime, deren Abtötung die Anwendung höherer Hitzegrade oder wiederholter Erhitzung verlangt. Es wird deshalb durch seine Anwendung bei gleicher Höhe und Dauer der Erhitzung innerhalb der Grenzen der partiellen Milchsterilisation gewöhnlich ein höherer Grad von Haltbarbeit erreicht als ohne dieselbe. (ZH. **13**. 81—99. Cosel O/Schl.) PROSK.

A. Bergmann, *Zum Aufrahmen der Milch in Verkaufswagen und Versuche mit Rahmverteilern.* Um das Aufrahmen der Milch im Verkaufswagen zu verhindern, sind sog. Rahmverteiler konstruiert worden. Vf. hat diejenigen von KOCH u. Co. in Lübeck, C. BOLLE-Berlin und E. THIEL u. SÖHNE in Trems bei Lübeck geprüft u. gefunden, daſs ohne eine Vorrichtung der Rahmverteilung in den Verkaufskannen (von je 40 l Inhalt) der Molkereiwagen nach längerer Zeit, trotz der fortwährenden Bewegung, die das Fahren verursacht, eine starke Aufrahmung der Milch stattfindet. Diese führt eine Entwertung der zuerst ausgezapften Milch herbei. Die drei genannten Rahmverteiler erfüllen vollständig ihren Zweck, den Rahm gleichmäſsig in der Milch zu verteilen und somit einer Entmischung der Milch entgegen zu wirken. Der BOLLE'sche Apparat ist der am einfachsten konstruierte; die Apparate sind nur wirksam in Kannen, die gefahren werden, bei denen sich also die Milch in Bewegung befindet. (MZ. **22**. 4—5.) PROSKAUER.

Zecher, *Vergleichende Prüfung des „Alpha-Separators" und der „Balance".* Der geprüfte Separator hatte eine Leistung von 2100 l, die Neubalance eine solche von 1500 l Milch pro Stunde. Das Mittel von 30 Magermilchunterss. von der letzteren betrug 0,243% Fettgehalt, jenes von 21 Magermilchproben vom Alphaseparator 0,134%. Der Separator erwies sich der Balance gegenüber bezüglich der Entrahmungsschärfe sowohl, wie auch bezüglich des Kraftverbrauches überlegen. (Sächs. Vereinsschr. Dez. 1892; MZ. **22**. 7.) PROSKAUER.

Yngve Melander, *Tägliche Schwankungen im Fettgehalte der Milch.* Vf. hat die Ursache der Schwankungen im Fettgehalte der Milch zu ermitteln versucht. Zu diesem Zwecke wurden Untersuchungen an 43 Milchproduktionsstellen ausgeführt, welche sechs Tage hintereinander von ihm vorgenommen wurden. Bekanntlich liegt ein Unterschied in dem Fettgehalte der Milch darin, daſs die Milch am Anfange des Melkens bedeutend fettärmer ist als gegen das Ende desselben. Diesem Faktor müſste eine ganz besondere Bedeutung in Beziehung auf die täglichen Schwankungen des Fettgehaltes zugeschrieben werden und zwar dadurch, daſs die Kühe nicht immer gleich rein ausgemolken würden. Je mehr dies geschehe, desto fetter werde die Milch sein. Die Milch von sechs Kühen in der ersten und zweiten Hälfte des Melkens gesondert auf Fettgehalt untersucht, ergab für erstere 0,55—0,90%, für letztere 6,8—10% Fett. Wurde die Milch von drei Kühen, die in drei Abteilungen gemolken waren, untersucht, so enthielt das erste Drittel Milch einen Fettgehalt von 0,45, 0,45

und 0,75%, das letzte Drittel 7,0%, 6,6% u. 6,3% Fett. Ferner kommen auch die Zwischenräume zwischen den einzelnen Melkzeiten in Betracht. Je kürzer die Zeit seit dem letzten Melken ist, desto fetter ist die Milch. Da nun in der Regel der Zwischenraum vom Abend- bis zum Morgenmelken am längsten ist, so enthält die Morgenmilch meistens weniger Fett als die Mittags- u. Abendmilch. Vl. fand die Schwankungen zwischen morgens, mittags und abends zwischen 0,4, bezw. 0,7% liegend. (Nordisk Mejerie-Tidning 1892. Nr. 48 u. 49; MZ. **22**. 23—24.) PROSKAUER.

R. Krüger, *Die Konservierungsmittel und ihre Bedeutung für den Molkereibetrieb.* Vf. giebt eine Zusammenstellung des bis jetzt über diesen Gegenstand Bekannten und fügt über einzelnes neue Verss. ein. Chemische Konservierungsmittel für Milch verwirft Vf. vollkommen; für die Süfserhaltung der Milch ist man allein auf physikalische Mittel angewiesen. Letztere können in der Anwendung niedriger oder hoher Temperaturen zum Ausdruck gebracht werden. Das Calciumdichromat eignet sich zur Aufbewahrung von Milchproben zur Fettbestimmung (**92**. II. 944).

Bezüglich der Butterkonservierung hebt Vf. hervor, dafs wir bei der Verarbeitung der Butter zu Dauerware keine grofsen Fortschritte gemacht haben. Um hartnäckige, durch Bakterien veranlafste Butterfehler zu verbannen, hat man vielfach die verwendete Vollmilch und den Rahm mit Erfolg pasteurisiert. Fehler, die von der Fütterung herrühren, kann man aber auf diesem Wege nicht aufheben. Bei den bis jetzt gebräuchlichen Mitteln zur Entfernung der dem Bakterienleben günstigen Buttermilch mufs auf die Reinheit derselben Rücksicht genommen werden; das Kochsalz mufs z. B. frei von Nitraten und Magnesiumverbb. sein. Von chemischen Konservierungsmitteln sind die nämlichen in Gebrauch, wie für Milch (Borsäure, 0,2 mg Salicylsäure in 2 g Milchsäure und 98 g W., sogen. *„Buttyrosoter"* oder *„Butterretter"*, eine mit Kochenille schwach rot gefärbte Lsg. von Metaphosphorsäure, Fluorsalze, Zucker, Natriumcarbonat). Besser als diese bewähren sich die richtige Verpackung, der Abschlufs von Luft und Licht, letztere um die Ranzidität zu vermeiden.

Was den Käse anbetrifft, so besitzen wir in den Hartkäsen eine Dauerware ersten Ranges; andere Käsesorten, bei denen die Reifung von aufsen nach innen in einer kurzen Zeitdauer stattfindet, wird man kaum auf Kosten ihres Geschmackes konservieren können. Das Erreichbare besteht hier in einer Niedrighaltung der Temperatur im Sommer. Von grofser Bedeutung aber — bis jetzt nur Geheimnis der Fabriken — ist die Anwendung von Konservierungsmitteln für den Quarg. Vielleicht bewähren sich hierfür die Fluoride. (Molk.-Ztg. 1892. Nr. 54—58; VNa. **7**. 258—60. Hildesheim.) PROSKAUER.

E. H. Gane, *Analyse von Ingwer.* Vf. hat folgende vier Ingwersorten mit nachstehendem Resultate untersucht:

	Jamaica	Conchinchina	Afrika	Fitschiinseln.
Flüchtiges Öl	0,64	1,35	1,615	1,45%
Fette	0,92	1,2	1,225	0,68 „
Harze	1,76	1,815	3,775	4,47 „
Gingerol	0,84	0,6	1,45	1,82 „
Feuchtigkeit	13,66	13,53	14,515	11,25 „
Asche	4,53	4,80	4,27	4,06 „

(PTr. 1892. 802; VNa. **7**. 279.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Lindet, *Phosphatdünger.* Um phosphathaltige Kreide anzureichern und dadurch die Transportkosten zu verringern und die Fabrikation von Superphosphat zu er-

leichtern, wird entweder durch Schlämmen die Hauptmenge des Thons und der Kreide mechanisch beseitigt, oder es wird auf chemischem Wege das Calciumcarbonat entfernt. Hierbei behandelt man die Kreide mit SO_2 und trennt das Calciumsulfit durch Schlämmen ab, oder man erhitzt die Phosphate und extrahiert den Kalk durch verd. HCl, durch Zuckerlsg. oder durch Salmiaklsg. Die letzteren Methoden sind gegenwärtig wegen des geringen Preises der Phosphate nicht anwendbar. Auch sind reiche Superphosphate nicht so gut verkäuflich wie ärmere, und deshalb werden vielfach gerade geringhaltige phosphathaltige Kreiden bevorzugt. (BPar. [3.] **9—10**. 1—2. [7/12*. 92.].) BODLÄNDER.

M. Hollrung, *Der Einfluſs der dem Boden zu Düngungszwecken einverleibten Kalisalze auf die Rübennematode.* Man hat die Frage aufgeworfen, ob der bei starken Kalidüngungen auf rübenmüden Äckern beobachtete Mehrertrag nur der Zuführung von Kali oder vielleicht auch einer scharfen Eigenschaft der Kalisalze den Nematoden gegenüber zu verdanken sei. Die vom Vf. angestellten Verss. ergaben, daſs die Kalisalze, in anwendbaren Mengen dem Boden als Dünger verabreicht, nicht im stande sind, eine Verminderung der im rübenmüden Boden vorhandenen Nematoden herbeizuführen. Die vielfach beobachtete günstige Wirkung der Kalidünger auf den Rübenertrag wird demnach in anderen Verhältnissen zu suchen sein. (NZRb. **30**. 1—6. 4/1.) SACHSSE.

E. W. Hilgard, *Die Bildungsweise der Alkalicarbonate in der Natur.* Calciumcarbonat reagiert mit Alkalisulfat, Chlorid und anderen Salzen im CO_2-Strome unter Bildung von Calciumsulfat, resp. -chlorid und Alkalicarbonat. Diese Rk. erfolgt zwischen K_2SO_4, $CaCO_3$ und CO_2 vollständig, wenn die Lsg. einen Gehalt bis zu 1 g K_2SO_4 im Liter besitzt; steigt der Kaligehalt der ursprünglichen Lsg., so nimmt die absol. Menge des entstehenden Kalicarbonats zu, das Verhältnis des entstandenen Kaliumcarbonats zu dem theoretisch möglichen aber nimmt ab, und wenn man eine Lsg. von 8 g Kaliumsulfat im Liter anwendet, so enthält die mit dem Calciumcarbonat, Calciumsulfat und der CO_2 im Gleichgewicht stehende Lsg. nur 26,85% des Gesamtkaliums in Form von Dicarbonat. Dampft man die Lsg. mit dem Nd. ein, so findet die umgekehrte Rk. statt, indem ein Teil des Kaliumcarbonats in Sulfat verwandelt wird, während das Calciumsulfat in Carbonat übergeht. Ähnlich sind die Verhältnisse bei der Rk. von Natriumsulfat mit Calciumcarbonat im CO_2-Strome; nur ist hier die Menge der gebildeten Soda eine geringere, und nur bei einem Gehalt bis zu 0,75 g Na_2SO_4 im Liter wird alles Sulfat in Soda verwandelt. Es erklärt sich hierdurch die häufige Bildung von natürlichen Natriumcarbonaten, resp. -sesquicarbonaten, wie *Trona, Sxekso, Kara, Reh* als Bodenausblühung in regenarmen Gegenden.

Diese Bodenausblühungen sind für die Landwirtschaft sehr schädlich, und um sie unschädlich zu machen, wird auf des Vfs. Rat mit Gips gedüngt. Daſs die Düngung in jungen Ländern, wie in Californien, zur Ausführung gelangt, in denen sonst von Düngung noch nicht die Rede ist, hat seinen Grund darin, daſs gerade das an Bodenausblühungen reiche trockene Land sehr viel wertvolle Bodenbestandteile enthält, die den Boden fruchtbar machen, wenn die schädlichen Wirkungen des Natriumcarbonats beseitigt werden. Die Alkalisalze von Boden aus dem San Joaquinthal in Californien enthalten:

	Org. Stoffe u. W.	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	Na_2HPO_4
1.	17,07	3,25	20,91	12,21	1,87
2.	38,09	12,53	—	2,48	5,19

	$NaNO_3$	Na_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	$MgSO_4$
1.	16,40	27,02	1,27	—
2.	—	40,40	—	1,01.

Würde man die Alkalisalze durch Drainieren und Auslaugen beseitigen, so würde man dem Boden einen Teil seiner wichtigsten Bestandteile entziehen. Durch Gips vor der Bewässerung wird namentlich die Phosphorsäure als Calciumphospat unl. gemacht und der Auslaugung entzogen. In humusreichen Gegenden wirkt allerdings die CO_2 der Umsetzung des Natriumcarbonats mit Gips in unschädliches Glaubersalz entgegen, weil die oben beschriebene Rk. eintritt. (B. **25**. 3624—30. 12/12. 92.)

BODLÄNDER.

F. P. Dunnington u. **T. C. Whitlock**, *Analyse von Tschernozem oder schwarze Erde.* Eine schwarze Erde aus dem Prairiegebiet des Red River in Rossen bei Winnipeg in Manitoba zeigte eine sehr grofse Ähnlichkeit in Aussehen, Fruchtbarkeit und geologischem Vorkommen mit der russischen schwarzen Erde, namentlich mit einer Probe aus dem Distrikt Balashoff, Gouvernement Saratoff. Die Analyse bestätigte die nahe Übereinstimmung beider Erden:

Erde von:	Sand	amorphe SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO
Manitoba	59,82	5,45	4,00	7,14	0,64	0,61
Rufsland	53,71	12,80	4,13	6,04	0,63	0,75

Erde von:	MgO	SO_3	CO_2	P_2O_5	K_2O (mit Sp. Na_2O)
Manitoba	0,61	0,03	0,37	0,13	1,91
Rufsland	0,21	0,06	0,02	0,16	1,97

Erde von:	Org. Substanz	Humus	Stickstoff	Wasser	Summe
Manitoba	12,49	0,45	0,44	6,86	99,76%
Rufsland	14,91	0,44	0,31	5,04	100,43%

(AmCh. **14**. 621—23. Dez. 1892. Univ. of Virginia.)

BODLÄNDER.

Fausto Sestini, *Zusammensetzung einiger Ackererden von Gura und Godfelassi.* Vf. teilt die chemische und mechanische Zus. dieser italienischen Ackererden mit, die nach den bekannten Methoden ermittelt wurde. (Staz. **23**. 337—54. 18/10. 92.)

SACHSSE.

P. P. Dehérain, *Drainwässer.* Zu diesen Verss. wurden grofse Vegetationskästen von zwei Metern Seitenlänge u. einem Meter Tiefe benutzt. Der Boden dieser Gefäfse war etwas ausgehöhlt, und die so entstehende geneigte Rinne setzte sich in ein Bleirohr fort, dafs die Wässer in gröfsere Gefäfse führte, die in einem tieferen Graben standen. Der Boden der Gefäfse wurde zunächst mit einer Schicht Kieselsteine bedeckt, auf welche dann der Boden des Versuchsfeldes von GRIGNON in seiner richtigen Reihenfolge, Untergrund und Krume kam. Die Resultate der Verss. zeigt die folgende Tabelle, umgerechnet auf 1 ha. Die Beobachtungszeit dauerte vom März bis 12. November, innerhalb welcher Zeit 449 mm Regen fielen. I bedeutet die Menge des Drainwassers in Millimetern Höhe, II den Stickstoff pro Kubikmeter Drainwasser in Grammen, III den Stickstoff, der pro Hektar entzogen wurde in Kilogrammen, IV giebt an, wie viel in Prozenten des Stickstoffes der Ernte durch die Drainwässer an Stickstoff entzogen wurde. Vier von den Parzellen, nämlich 1, 12, 13 und 14 blieben nackt. Der Stickstoff der Ernte bezieht sich auf den N der ganzen Ernte, also bei den Kartoffeln, Rüben, Weizen etc. auch mit auf Kraut, resp. Stroh und ist in Kilogrammen angegeben. Auch die Zahlen für die Düngung bedeuten Kilogrammen. St bedeutet Stallmist, Ch Chilesalpeter, Sp Superphosphat. Die Kästen 7 und 8 erhielten nach der Aberntung des Weizens im Herbst noch eine Wickensaat.

Die Drainage der bestandenen Böden ist viel geringer als die der nackten, um so geringer, je länger der Boden bestanden bleibt (vgl. z. B. die Verss. 6, 7 und 8). Die Menge des N als Salpetersäure in dem Drainwasser des nackten und unge-

Nr.	Kultur	Düngung	Stickstoff der Ernte	I	II	III	IV
1.	Nackt.	Ohne	—	89	158	142,9	—
2.	Raygras.	Ohne	77,5	27,7	69	18,2	23,5
3.	Zuckerrübe.	30000 St	120	14	31	4,41	3,6
4.	Desgl.	30000 St 250 Ch	120	8	39	3,15	2,6
5.	Desgl.	625 Ch 200 Sp	120	13,7	95	13,0	10,8
6.	Weizen.	15000 St	51,75	39,7	139	54,6	105,5
7.	Weizen und Wicken.	15000 St 200 Ch	55,5	16,8	114	17,0	30,7
8.	Weizen und Wicken.	500 Ch 200 Sp	59,0	18,8	94	17,9	30,3
9.	Kartoffeln.	30000 St	162,5	27,6	67	18,2	11,2
10.	Desgl.	30000 St 250 Ch	153,5	28,7	59	16,6	10,8
11.	Desgl.	625 Ch 200 Sp	157,5	29,3	67	19,7	12,5
12.	Nackt.	30000 St	—	97,7	122	121,2	—
13.	Desgl.	30000 St 250 Ch	—	102,2	153	156,3	—
14.	Desgl.	625 Ch 200 Sp	—	99,2	119	145,8	—
15.	Futtermais.	30000 St	190	16,2	89	14,5	7,6
16.	Klee.	Ohne	55	29,7	84	25,4	46,1
17.	Klee u. Hafer.	Ohne	56	21,7	143	31,1	55,5
18.	Samenrüben.	30000 St	—	44,2	113	44,8	—
19.	Desgl.	30000 St 250 Ch	—	50,1	93	46,9	—
20.	Desgl.	625 Ch 200 Sp	—	42,8	124	50,3	—

düngten Bodens (I) ist geradezu exceptionell, namentlich wenn man damit Nr. 12, 13 und 14 vergleicht. Selbst solche Pflanzen, die wie die Zuckerrübe Nitrate aufspeichern, lassen an solchen sehr reiche Drainwasser fortgehen (vgl. Nr. 3, 4 u. 5), da aber die Menge der Drainwässer in diesen Fällen sehr schwach sind, so sind die Verluste pro Hektar auch geringe. Die Leguminosen können bekanntlich N-haltige Dünger nicht ausnutzen, in diesem Jahre scheint sogar die übermäfsige Nitrifikation in dem Boden die Entwicklung des Klees geschädigt zu haben. (Cr. **116**. 33 bis 37. [9/1.*].) SACHSSE.

Nikolaus von Thümen, *Bekämpfung der Kartoffelkrankheit.* Auf einer Parzelle wurde am 8. August das gesamte Kartoffelkraut mit Sicheln dicht über dem Boden abgeschnitten, auf einer zweiten Parzelle wurde das Kraut am ersten Tage u. dann noch einmal am 10. September mit Kupferkalkmischung begossen, auf einer dritten Parzelle wurde am 8. August das Kraut mittels einer schweren glatten Walze niedergelegt, und auf einer vierten Parzelle wurde zum Vergleiche an dem Kraute nichts vorgenommen. Diese Parzelle gab 7% kranker Knollen, die Behandlung mit Kupferkalk hatte den Prozentsatz auf rund 3% herabgedrückt, während durch das Niederwalzen ein nicht ganz so guter, aber doch noch sehr befriedigender Erfolg erzielt wurde. Durch das Abschneiden des Krautes endlich wurde wohl eine Verminderung der Prozente an kranken Kartoffeln, zugleich aber auch eine erhebliche Schmälerung des Ertrages bewirkt, so dafs dieses Verf. unzweckmäfsig erscheint. (Österr. landw. Wochenblatt. 1891. 340; Bied. **21**. 819—20. Dezember 1892.) SACHSSE.

E. Giltay, *Kupferkalk- und Eisenkalklösung gegen Kartoffelkrankheit.* Die Eisenlösung übte nicht die geringste vorteilhafte Wirkung aus, auf den mit derselben behandelten Parzellen schien die Krankheit eher stärker als schwächer als auf den unbespritzten Parzellen aufzutreten. Der Marktwert der Knollen, welche von den zweimal mit Kupferlsg. behandelten Parzellen stammten, wurde auf das $1^1/_2$-fache von den der unbespritzten und der mit Eisenlsg. besprengten Parzellen geschätzt. Nach dieser Schätzung betrug der Reingewinn ca. 350 M pro Hektar bei der stärkeren, 235 M bei der schwächeren zweimaligen und 170 M bei der einmaligen Bespritzung mit Kupferkalklsg. Weder auf den Schalen, noch im Inneren der Knollen konnte Kupfer nachgewiesen werden. (Nederlandsch. Landbouw. Weekblad. 1892. Nr. 22; Bied. **21**. 851. Dezember 1892.) SACHSSE.

W. Rehnström, *Zusammensetzung von Milchfutterkuchen.* Die Milchfutterkuchen, zur Ernährung von Kälbern bestimmt, enthalten 8,85% W., 24% Proteïne (Caseïn, Albumin u. Laktoproteïn), 13,48% Fett, 48,17% Kohlehydrate u. 5,5% Asche. Das Nährstoffverhältnis in der zur Herstellung solcher Kuchen verwendeten Magermilch wird durch Zusatz von Fett, Kohlehydraten und Salz hergestellt. (Nordisk Mejeri-Tidning; VNa. **7**. 261.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

J. A. Müller, *Bestimmung der Acidität des Weines.* Man bestimmt zunächst mit 10 ccm des Weines die ganze Acidität mittels Barytwasser, von dem 1 ccm ungefähr 0,01 Schwefelsäure entspricht, mit Phenolphtaleïn als Indikator. 10 weitere ccm des Weines werden dann in einen Kolben gebracht, den man mittels der Wasserluftpumpe evakuiert und wieder titriert. Durch diese Operation findet man im Vergleich mit der ersten die in dem Weine gelöste CO_2. Man dampft dann wiederum 10 ccm Wein in einer kleinen Schale ein, l. den trockenen Rückstand nochmals in etwas W., dampft wieder ein und l. wieder auf. Der Titer dieser Fl. giebt die fixen Säuren und durch Vergleich mit der zweiten Operation die flüchtigen Säuren.

Statt die gelöste CO_2 im Vakuum auszutreiben, kann man sich begnügen, den Wein zweimal bis zum beginnenden Sieden zu erhitzen, wobei man nach jedem Erhitzen in die Schale bläst, um die über der Fl. lagernden Dämpfe zu entfernen. Den bei Verdampfung des Weines bleibenden Rückstand kann man direkt titrieren, doch müssen die gefundenen Werte korrigiert werden. Während des Erhitzens des Weines bis zum beginnenden Sieden wird ein Teil der flüchtigen Fettsäuren mit den Dämpfen von W. und A. mit fortgenommen, der durch Verdampfung erhaltene feste Rückstand enthält aber noch eine kleine Menge flüchtiger Fettsäuren in Gestalt von sauren Salzen. Nach Ausführung einer Anzahl vergleichender Bestimmungen hat Vf. die folgenden Formeln aufstellen können, welche die notwendigen Korrektionen zu machen erlauben. Sei nach Elimination der CO_2 T der den flüchtigen u. fixen Säuren entsprechende Titer, und t derselbe für die fixen Säuren, so ist, wenn man θ den Titer der wirklich in dem Weine enthaltenen flüchtigen Säuren nennt:

$$\theta 1, = 167\ (T-t).$$

Der wirkliche Titer der fixen Säuren würde dann gleich $t-0{,}08\ \theta$ sein. (BPar. [3.] **7**. 830–32.) SACHSSE.

P. Gladky, *Bemerkungen zur analytischen Bestimmung des Sauerstoffs in Eisensorten.* Bei der Bestimmung des Sauerstoffs im Eisen durch Erhitzung desselben im Wasserstoffstrome und Wägung des gebildeten W. können Fehler dadurch entstehen, daſs das Eisen bei der mechanischen Bearbeitung zur Gewinnung des Probematerials (Feilen oder Drehen) Sauerstoff aufnimmt. Auf diese Fehlerquelle führt es der Vf.

zurück, daſs Eisen mit 0,65% C, bei der Analyse 0,082% O aufwies, ein O-Gehalt der bei der groſsen Menge C im Eisen unwahrscheinlich ist. Verss., durch Gewinnung der Bohrspäne unter Quecksilberbedeckung richtiges Probematerial zu erzeugen, miſslangen, weil das Quecksilber das Eisenprobestück benetzte, und weil auch Quecksilber Luft eingeschlossen enthält. Auch kann das FeO der im Eisen eingeschlossenen Schlacke durch den Wasserstoff reduziert werden, ohne daſs das Eisen selbst FeO enthält; dieser Fehler fällt aber weniger ins Gewicht, weil das Eisen gleich schlecht ist, wenn es Eisenoxydul, als wenn es Schlacke enthält. Wägung sowohl der Eisenprobe als des W. und Prüfung, ob der Gewichtsverlust der Eisenprobe $^8/_9$ von der Gewichtszunahme des Absorptionsgefäſses für W. beträgt, giebt keine Möglichkeit der Kontrolle, da der Wasserstoff, resp. das W. auch C und S des Eisens in flüchtige Wasserstoffverbb. überführen kann. (Russ. Berg-Journal **2**. 81—83; BHZ. **52**. 34 bis 35. 27/1.) BODLÄNDER.

R. Höland, *Die Bestimmung des Schwefels in flüssigen, organischen Substanzen.* Bei der Prüfung der verschiedenen Schwefelbestimmungsmethoden für die Unters. von Braunkohlenteerprodukten erwies sich für leicht oxydierbare Prodd. die CARIUS'sche Methode am geeignetsten, für die schwer verbrennlichen festen oder flüssigen organischen Verbb. aber eine Modifikation der KOLBE'schen Methode. Nach letzterer wird die Substanz mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat in einem auf der einen Seite geschlossenen Glasrohre verbrannt. Hierbei greift aber das Natriumcarbonat das Glas an und schm. in dasselbe ein, wodurch unkontrollierbare Verluste eintreten können. Der Vf. wendet ein Gemisch von 5 Teilen *Bariumcarbonat* mit einem Teil Kaliumchlorat an, erhitzt erst das Salzgemenge vor der Substanz, darauf das Gemisch dieser mit der Substanz, nimmt mit Salzsäure auf u. filtriert vom Bariumsulfat ab, welches direkt gewogen wird. (ChZ. **17**. 99—100 und 130.) BODLÄNDER.

H. Rubricius, *Über eine einfache Siliciumbestimmung im Roheisen.* Wenn man zur Auflösung von 5 g fein zerriebenem Eisen 25—30 ccm HCl, D. 1,15, anwendet, unter Erwärmen in 30—40 Minuten l., auf 150—200 ccm verdünnt u. filtriert, so geht nur eine minimale Menge Kieselsäure in Lsg. Um die Kieselsäure zu bestimmen, verkohlt man das Filter und zerstört den Rest der Papierkohle und des Graphits durch Schmelzen mit Kaliumnitrat. Die Schm. nimmt man mit 40%iger Salmiaklsg. auf, verdünnt auf das 2—3-fache, filtriert, trocknet und wägt die SiO_2 auf gewogenem Filter. Nimmt man die Salpeterschmelze mit verdünnterer Salmiaklsg. auf, so geht SiO_2 in Lsg. (ChZ. **17**. 101. 25/1.) BODLÄNDER.

J. und S. Wiernik, *Wie sollen Analysen von Salzsoolen und Kochsalz ausgeführt und berechnet werden?* Für die Verteilung der ermittelten Mengen von Säuren und Basen in Salzsoolen und Kochsalz ist bisher eine allgemeine gültig Richtschnur nicht angegeben worden. Meistens wird nach dreierlei Regeln verfahren. 1. Regel. (FRESENIUS, Quant. Analyse 6. Aufl. II. 290 u. 315). Dieselbe gründet sich auf die Thatsache, daſs beim Eindampfen einer Lsg. von $MgCl_2$ und Na_2SO_4 unter Bildung von $MgSO_4$ aus der Lsg. NaCl ausgeschieden wird. Man berechnet bei der Analyse SO_3 zunächst an CaO, dann an MgO, einen Rest von MgO auf $MgCl_2$. — 2. Regel. (BÖCKMANN, Chem.-tech. Unters.-Method. 3. Aufl. I. 294.) In den Salzsoolen sollen sich $MgSO_4$ und NaCl derart umsetzen, daſs $MgCl_2$ und Na_2SO_4 entstehen. Demgemäſs wird alle MgO als $MgCl_2$ berechnet, dabei wird die äquivalente Menge NaCl vom Gesamt-NaCl abgezogen, wodurch man den wirklichen NaCl-Gehalt erhält. SO_3 wird zunächst an CaO, der Rest an Na_2O gebunden. Die Ggw. von $MgSO_4$ in den Soolen wird also geleugnet. — 3. Regel (Halbierungsregel). In Frankreich ist man überein gekommen, die MgO zur Hälfte als $MgCl_2$, zur Hälfte als $MgSO_4$ in den Salzsoolen und im Kochsalz zu berechnen, ferner zunächst SO_3 an CaO zu binden,

den Rest SO_3 zunächst an MgO und dann an Na_2O. Bleibt weniger SO_3 übrig, als für die zweite Hälfte der MgO erforderlich ist, dann wird dieser SO_3-Rest jedenfalls als $MgSO_4$ berechnet, während der sich dadurch ergebende MgO-Überschuſs als $MgCl_2$ aufgeführt wird. — Die beiden ersten Regeln sind nach Ansicht der Vff. irrig, da $MgSO_4$ und $MgCl_2$ nebeneinander in den Salzsoolen bestehen. Nach der zweiten Regel müſste $CaCl_2$ neben Na_2SO_4 bestehen können, während sich beide Salze augenblicklich zu $CaSO_4$ und NaCl umsetzen. Die Halbierungsregel ist zwar willkürlich, trifft aber viel näher die Wahrheit, als die beiden anderen Regeln. An einer Reihe von Beispielen zeigen Vff., zu welchen verschiedenen Resultaten die Berechnung der Analysen nach den drei skizzierten Regeln bei Salzsoolen und Kochsalz führt.

Neue Methode zur Ausführung und Berechnung der *Analysen von Salzsoolen und Kochsalz.* Von den Hauptbestandteilen der Salzsoolen: NaCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$ und Na_2SO_4 l. sich nach Verss. der Vff. nur $MgCl_2$ in k. absol. A., und läſst sich quantitativ auf diese Weise von den übrigen Salzen trennen.

1. *Analyse der Salzsoole.* Man dampfe zunächst 100 ccm zur Trockne auf dem Wasserbad ein, bringe den Rückstand quantitativ in eine 300—500 ccm-Stöpselflasche und erschöpfe die M. 3—5-mal mit je 150—200 ccm k. absol. A. durch heftiges Schütteln. In dem alkoh. Auszuge bestimme man Mg und Cl nach bekannten Verff. — Andererseits bestimme man in 100 ccm ursprünglicher Soole Gesamt-MgO, Gesamt-Cl, SO_3 und CaO. Alles CaO wird als $CaSO_4$ berechnet, der MgO-Rest als $MgSO_4$ und der etwa übrig bleibende Rest SO_3 als Na_2SO_4. Die dem $MgCl_2$ äquivalente Menge NaCl wird von dem aus dem Gesamt-Cl berechneten NaCl abgezogen.

2. *Analyse des Kochsalzes.* Eine getrocknete Probe wird wiederholt mit k. absol. A. erschöpft und im übrigen wie unter 1. verfahren.

Der Vorzug des Verfs. liegt hauptsächlich darin, daſs für den $MgCl_2$-Gehalt eine scharfe Angabe, die der Willkür entbehrt, geschaffen wird.

	Soolen, Gramme im Liter				Mutterlauge	Kochsalz, Prozente		
	Dieuze	Montmorot	Bex	Bex. St. Helene	Dieuze Gramme im Liter	I Sud	Mittlerer Sud	Letzter Sud
NaCl	295,00	293,00	312,50	275,00	330,00	85,00	91,00	92,00
$MgCl_2$	4,53	3,65	9,44	23,47	10,72	0,85	0,81	0,87
$CaSO_4$	3,11	2,85	3,46	1,80	2,68	0,31	0,74	1,46
$MgSO_4$	5,15	5,36	5,79	0,39	5,96	0,07	0,20	0,71
Na_2SO_4	1,04	5,63	1,68	0,42	4,76	0,14	0,62	1,15

Vff. machen besonders auf die fast regelmäſsige Zunahme aller Sulfate mit dem Fortschreiten der Siedeoperation beim Kochsalz aufmerksam und wollen diese Beobachtung im Interesse der Technik der Siedeprozesses noch weiter verfolgen. (ZAng. 1893. 43—47. Dieuze. Chem. Fabr.) HEFELMANN.

Th. Breyer und **H. Schweitzer**, *Kalibestimmung nach der Methode Lindo-Gladding.* Daſs die Methode von LINDO-GLADDING unzuverlässig ist (vergl. S. 179), geht, wie die Vff. gegen HOLLEMANN (S. 319) hervorheben, aus Verss. von VON HERFF hervor, der in drei Analysen einer Probe nach der Staſsfurter Methode 12,92, 11,97 und 12,94% K_2O fand, nach der LINDO-GLADDING'schen Methode 13,47, 12,39 und 13,29%. (ChZ. **17**. 101—2. 25/1.) BODLÄNDER.

G. Giorgis, *Bestimmung des Chroms im Stahle.* Die Methode gründet sich auf eine von REYNOSO angegebene Rk., wonach auf Zusatz von Permanganat zu einer

alkal. Chromoxydlsg. K-Chromat entsteht und sich Mangansesquioxydhydrat abscheidet. Die Ausführung ist folgende: Bei Stahl nimmt man 10 g und l. dieselben in einem Gemische von 3 Vol. Schwefelsäure, D. 1,13, und 1 Vol. Salpetersäure, D. 1,14, worauf man die Lsg. mit W. auf 1 l verdünnt. Von dieser Lsg. versetzt man 250 ccm mit Ätznatron bis zur alkal. Rk. und oxydiert mit Permanganatlsg. in der Wärme, bis die Fl. rot aussieht. Man muſs Acht geben, daſs die Fl. nicht zu stark alkal. ist, um die Bildung von grünem Manganat zu vermeiden. Hierauf läſst man erkalten, entfernt das überschüssige Permanganat mit etwas Wasserstoffsuperoxyd, das in alkal. Lsg. auf das Chromat ohne Einfluſs ist, und bringt die Fl. auf 500 ccm. Von derselben werden 400 ccm (entsprechend 200 ccm der ursprünglichen Lsg. des Stahls) durch ein trockenes Filter abfiltriert, und in dieser Fl. wird das Chromat nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 durch SO_2 reduziert, worauf man auf 200 ccm oder auf 100 ccm, je nach der Menge des vorhandenen Chroms konzentriert. Diese Fl. wird dann nach einem von DONATH (**81**. 469) angegebenen Verfahren mit einer heiſsen, stark alkal. Permanganatlsg. titriert, wobei man das Ende der Rk. an der goldgelben Färbung erkennt, die die Fl. durch die Bildung des Chromats annimmt. Da DONATH keine speziellen Vorschriften zur Herstellung der titrierten Permanganatlsg. angegeben hat, so ergänzt Vf. diese Lücke. Er hat gefunden, daſs man pro Liter des Reagenzes 40 g K-Carbonat und 0,5 g Ätzkali anwendet. Man l. 6 g Permanganat in W., in dem man vorher die angegebenen Alkalimengen gel. hat, und bringt auf 1000 ccm.

Von dieser Permanganatlsg. bringt man 10 ccm in eine Porzellanschale, erwärmt zum Kochen und läſst währenddem die Chromlsg. aus einer Bürette zufieſsen. Die Permanganatlsg. entfärbt sich nach und nach und nimmt eine rötliche Färbung an, die aus der Färbung des Permanganats und der des Chromats zusammengesetzt ist. Zuletzt wird die Fl. goldgelb, womit das Ende der Rk. erreicht ist. (RAL. [5.] **1**. II. 451—56. [18/12.* 92.].) SACHSSE.

T. W. Hogg, *Über die Analyse von Ferrosilicium und Siliciumroheisen.* Für praktische Zwecke ist es nicht nötig, die Lsg. des siliciumreichen Eisens in Königswasser zur Trockne einzudampfen, um die SiO_2 unl. zu machen. Dieselbe nimmt dann so viel Eisen auf, daſs sie durch Behandlung mit HCl nur schwer wieder eisenfrei wird. Es genügt, die SiO_2 direkt aus der Lsg. abzufiltrieren und zu dem gefundenen Silicium 0,2% zuzufügen, da aus Ferrosilicium mit 10—15% Si 0,1—0,3% Si gel. bleiben. Man kann für genauere Arbeiten besser die Hauptmenge der SiO_2 abfiltrieren und im Filtrat durch Eindampfen den Rest der SiO_2 unl. machen und gesondert bestimmen. — Siliciumreiches Eisen l. sich in Königswasser ohne Schwierigkeit, wenn man es höchst fein pulvert. (ChN. **67**. 27—28. 20/1.) BODLÄNDER.

Von Schulz u. Low, *Bericht über die technische Bestimmung des Zinks.* Eine Vereinigung technischer Chemiker des Westens der Union hat die für die schnelle Bestimmung des Zinks üblichen Methoden einer Kontrolle unterzogen, indem von einzelnen Chemikern je fünf Normalproben nach verschiedenen Methoden untersucht und die Resultate mit den im Laboratorium des Geological Survey in Washington gewichtsanalytisch ermittelten Zahlen verglichen wurden. Alle wandten die Titration mit Ferrocyankaliumlsg. an. Die besten Resultate bei leichter Ausführbarkeit wurden nach der Methode von VON SCHULZ und LOW, Denver, Colorado, erhalten. 1 g Erz wird mit 25 ccm einer gesättigten Lsg. von Kaliumchlorat in konz. HNO_3 erst mäſsig, dann stärker erwärmt, bis alle Säure eben abgeraucht ist, darauf fügt man nach der Abkühlung 7 g Chlorammonium, 15 ccm konz. NH_3 und 25 ccm h. W. hinzu, kocht, filtriert und wäscht mehrmals mit einer 1%igen Chlorammoniumlsg. aus. Wenn infolge Ggw. von Kupfer das Filtrat blau gefärbt ist, macht man durch 25 ccm reine konz. HCl sauer und fällt durch 40 g reines granuliertes Blei das Kupfer aus. Man

titriert die Lsg. mit Ferrocyankalium und benutzt als Endreaktion die Entstehung eines braunen Ringes, wenn man einen Tropfen der Lsg. mit einem Tropfen einer wss. konz. Uranacetatlsg. auf einer Porzellanplatte mischt. Die ersten Spuren überschüssigen Ferrocyankaliums bewirken die Bildung des braunen Ringes erst nach einiger Zeit, und man teilt zweckmäßig die zu titrierende Fl. in mehrere aliquote Teile, deren erste zur annähernden, und deren letzte zur endgültigen Ermittelung des Endpunktes der Rk. verwandt werden. Die Ferrocyankaliumlsg. wird mit einer so gewogenen Mengen Zinkoxyd bereiteten Zinkchloridlsg. so eingestellt, daß 1 ccm Ferrocyankaliumlsg. 0,01 g Zink entspricht. (ChN. **67**. 5—7. u. 17—19. 13/1.) Bodl.

Bertrand C Hinman, *Die maßanalytische Bestimmung des Zinks.* Die von von Schulz u. Low (vorst. Ref.) angegebene Methode zur raschen Best. des Zinks ist nur an sulfidischen Erzen geprüft worden, und der Vf. prüfte ihre Anwendbarkeit auf die Zinkbestimmung im Galmei und im Franklinit. Zur Titerstellung der Ferrocyankaliumlsg. wurde statt Zinkoxyd metallisches Zink benutzt, weil letzteres leichter rein zu erhalten ist. Bei der Titrierung hängt die Endreaktion ein wenig von der Menge überschüssiger HCl in der Lsg. ab, und es empfiehlt sich deshalb, die ammoniakalische Lsg. mit einem Indikator zu versetzen, zu neutralisieren und dann eine immer gleiche Menge HCl im Überschuß zuzugeben. Die Färbung des Indikators stört die Endreaktion nicht. Die Normalproben, welche von Schulz und Low untersucht haben, enthielten nur sehr wenig Eisen, und deshalb kam die mit dem Eisenoxyd ausgefallene Menge Zinkoxyd nicht in Betracht. Wenn aber, wie bei der Unters. von Galmei und Franklinit, viel Eisen zugegen ist, muß man den durch NH_3 hervorgerufenen Nd. nach der Filtration nochmals l. und wieder fällen. Das Mangan wird, auch wenn es in großen Mengen zugegen ist, vollständig durch die chlorathaltige HNO_3 in MnO_2 übergeführt und vom Zink getrennt. Bei der Unters. von Franklinit u. anderen schwer aufschließbaren Erzen muß man sehr fein pulvern, mit Königswasser aufschließen, die Kieselsäure unl. machen, abfiltrieren, den Rückstand mit Soda und Salpeter aufschließen, die Schmelze mit HCl aufnehmen, mit HNO_3 aus den vereinigten Lsgg. die HCl verdrängen und mit chlorathaltiger HNO_3 wie gewöhnlich weiter behandeln. (Sch. **14**. Nr. 1; ChN. **67**. 30—32. 20/1.) Bodl.

C. Kistermann, *Über den positiven Wert der Nylander'schen Probe nebst Bemerkungen über das Phenylhydraxin als Reagens auf Traubenzucker im menschl. Harn.* Von 261 pathologischen Harnen erhielt Vf. 13-mal mit Nylander'schem Reagens (alk. Lsg. von Bismutsubnitrat) eine unzweifelhaft positive Rk., die durch vorherige Behandlung des Harns mit Hefe nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte, also jedenfalls nicht auf Traubenzucker bezogen werden kann. Unter 25 normalen Harnen trat in sechs Fällen gleichfalls ein positives Resultat ein, obwohl Traubenzucker ausgeschlossen werden konnte. Der Wert der Nylander'schen Probe liegt demnach mehr darin, daß der negative Ausfall Zucker ausschließen läßt. Der Eintritt der Rk. bei Abwesenheit von Zucker hängt wahrscheinlich von der Ggw. von Glykuronsäure ab, wenigstens wurde in einem nach Camphergebrauch entleerten Harn eine sehr starke Rk. erhalten.

Die Phenylhydrazinprobe ist für eine kleine Quantität Zucker nicht entscheidend, dagegen zeigte der beim Erhitzen des Harns mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entstehende Nd. sowohl makroskopisch, als mikroskopisch ein ganz verschiedenes Verhalten, wenn 5-fach verd. Harn einerseits und ein ebensolcher mit 0,01% Zuckerzusatz angewendet wurde. Vf. empfiehlt danach, zweifelhafte Harne 5-fach zu verdünnen und dann erst damit die Probe anzustellen. (DAr. **50**. 423; Cm. **31**. 50—51. 28/1.) Proskauer.

A. Fajans, *Bestimmung der Salicylsäure bei Gegenwart von Phenol und dessen Homologen.* Phenole geben nur in wss., nicht aber in alkoh. Lsg. mit Eisenchlorid

ine Färbung, Salicylsäure aber auch in alkoh. Lsg. Um dieses Verhalten zum Nachweis von Salicylsäure neben Phenolen zu benutzen, schüttelt man die zu untersuchende Lsg. mit Ä. aus, verdunstet den Ä., nimmt den Rückstand mit 25—30 ccm absol. A. auf und versetzt tropfenweise mit alkoh. Eisenchloridlsg., bis erneuter Zusatz die Stärke der Färbung nicht vermehrt. Man vergleicht die Färbung mit der, die eine gewogene Menge reine Salicylsäure in absol. A. mit $FeCl_3$ giebt, durch Verdünnung mit A., bis beide Lsgg. gleich stark gefärbt sind, und berechnet die Menge der Salicylsäure aus den Volumen der gleichgefärbten Fll. (ChZ. **17**. 68. 18/1. Prag. Hyg. Inst. d. d. Univ.) BODLÄNDER.

Gerrard, *Verbesserte Fehling'sche Lösung.* Dieselbe besteht aus drei Flüssigkeiten, die für den Gebrauch zu gleichen Raumteilen gemischt werden. Nr. 1 ist eine Lösung von 138,6 g krystallisiertem Kupfersulfat in 1 l. Nr. 2 ist eine Lsg. von 350 g krystallisiertem Natrium-Kaliumtartrat u. 150 g Ätznatron in 1 l. Nr. 3 ist eine Lsg. von 66 g Kaliumcyanid (von ca. 98% Gehalt) in 1 l. Zum Gebrauch werden 5 ccm jeder der drei Lsgg. gemischt, mit 50 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Während des Siedens läfst man die Zuckerlsg. einfliefsen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Sollte während der Rk. ein Nd. entstehen, so wäre von der Lsg. Nr. 3 mehr zuzusetzen. Die Rk. soll empfindlicher sein als die FEHLING'sche Probe. (PRd; PCH. **34**. 70) ARENDT.

R. Supino, *Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Acetons im Harn.* Die LEGAL'sche Probe liefs sich nicht zur kolorimetr. Best. des Acetons benutzen. Dagegen konnte die LUGOL'sche Jodjodkaliumlsg. zur titrimetrischen Bestimmung verwandt werden, da dieselbe bei Ggw. von überschüssiger Na_2CO_3-Lsg. Aceton nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_3 + 3J_2 + 4NaHO = CHJ_3 + C_2H_3O_2Na + 3NaJ + 3H_2O$$

in Jodoform überführt. Das Verf. ist das folgende:

Der Urin wird destilliert; die ersten Portionen des Destillates werden mit Kalilauge u. dann mit einer konz. Jodjodkaliumlsg. so lange versetzt, bis eine bleibende rotbraune Färbung entstanden ist. Dann folgt Entfernung des Jodüberschusses mit Ätzkali, Ausschütteln der Fl. mit Ä. bis zu ihrer völligen Klärung und Prüfung einiger Tropfen der äther. Lsg., ob alles Aceton bereits in CHJ_3 umgewandelt ist. Der Ä. wird verjagt, der Jodoformrückstand in konz. A. gel. u. mit konz. (chlorfreier) Natronlauge am Rückflufskühler zu NaJ und Natriumformiat zers., der A. verjagt, mit verd. HNO_3 angesäuert u. schliefslich das Jod mit einem gemessenen Überschufs von $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlsg. gefällt. Man filtriert, wäscht den AgJ-Nd. gut aus u. titriert im Filtrate mittels $^1/_{10}$-Normal-Ferrocyankaliumlsg. (9,2 g K_4FeCy_6 im Liter, 1 ccm davon = 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$) u. Eisenoxydsulfatlsg., als Indikator, den Überschufs des Silbers zurück; hieraus ergiebt sich die Menge des in Jodnatrium umgewandelten Jods des Jodoforms, u. hieraus wieder die Menge des Acetons (394 Gewichtsteile CHJ_3 = 58 Gewichtsteile C_3H_6O). (Rivista gener. Ital. 1892. Nr. 11; Chl. **14**. 78—79. 28/1.) PROSKAUER.

Babcock, *Die neuen Formeln zur Berechnung der Trockensubstanz der Milch aus spezifischem Gewicht und prozentualem Fettgehalt.* Die Formel für die Gesamttrockensubstanz normaler Milch ist $\frac{M + 0{,}7\ F}{3{,}8} + F$, worin M = Laktodensimetergrade bei 15° C. und F der Fettgehalt ist. Enthält die Milch weniger als 3% Fett, so giebt die Formel etwas zu hohe Resultate, enthält sie über 4%, so ist das Resultat etwas zu niedrig. Die Ungenauigkeit beträgt jedoch weniger als 0,1% Fett. Vf. giebt Korrekturzahlen für Milch von 1—6% Fett an, durch die man den Fehler ausgleichen kann. Die Genauigkeit wird nur wenig beeinträchtigt, wenn man für obige Formel

die folgende benutzt: Fettfreie Trockensubstanz $= \frac{M + F}{4}$. (XI. Ann. Rep. Agrik. Exper. Stat. Univ. of Wisconsin 292; VNa. **7**. 262.). PROSKAUER.

Charles E. Cassal, *Die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren.* Anstatt die bei der Analyse von Butter und anderen Fetten abgeschiedenen unl. Fettsäuren auf einem Filter zu sammeln, zieht es der Vf. vor, die Abscheidung aus der Seife in einem kugelförmigen Scheidetrichter vorzunehmen, dessen Wandungen so dünn sind, daſs man ihn in einem Wasserbade erwärmen kann. Man spült die Seife in den mit HCl beschickten Trichter, läſst, am besten über Nacht, absetzen, zieht die wss. Fl. ab, wäscht mehrmals mit W., läſst die unl. Fettsäuren in eine Platinschale flieſsen, spült mit Ä. nach, verjagt den Ä. und wägt. (Anl. **18**. 44—45. Februar.) BODLÄNDER.

A. Stepanow, *Bestimmung der Asche in Mineralschmierölen.* Um die vielfachen, die Reinlichkeit und Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigenden Unbequemlichkeiten des Abdampfens über freiem Feuer zu umgehen, bedeckt Vf. die Platinschale mit einem darüber passenden, anschlieſsenden Glashelm (aus dem oberen Teile eines Kolbens, dessen Hals retortenartig abgebogen), worauf ein LIEBIG'scher Kühler sowie ein Rezipient vorgelegt und das Öl unter gleichzeitigem, möglichst starkem Saugen abdestilliert wird. Ein System von zwei Aspiratoren oder eine kleine Wasseraugpumpe ermöglichen ununterbrochenes Saugen, das bis zum schwachen Glühen der Schale fortgeführt wird. (ZTO. **26**. 9. 27—29. Sept. 1892.) WIHTOL.

Stockmeier und **Thurnauer**, *Über die rohen Carbolsäuren des Handels.* Es wird das Verf. der Bromtitration nach KOPPESCHAAR-TOTH mit dem Ausschüttelungsverfahren der Pharmakopöe verglichen. Wie leicht verständlich ist, ergaben die Versuche sehr stark abweichende Resultate. Zur schnelleren Ausführung der Bestimmung von Phenol, Kresol etc. schlagen Vff. nachstehende Abänderung des TOTH'schen Verfahrens vor:

Bei sogen. 60%ig. roher Carbolsäure schüttelt man 1—2 g, bei 100%ig. ca. 1 g in einem kleinen Kölbchen mit dem 3-fachen Vol. 30%ig. KOH-Lsg. 5—10 Minuten anhaltend durch. Hierauf verd. man auf 1 l, wodurch sich die emulgierten KW-stoffe teils fest, teils flüssig am Boden abscheiden. Je 50 ccm des wasserklaren Filtrates werden im Stöpselglase mit 100 ccm Br-Lsg. (2,517 g $NaBrO_3$ und 9—10 g NaBr im Liter) und 5 ccm rauchender HCl und nach 10 Minuten langem Stehen mit 15 ccm 12,5%ig. KJ-Lsg. versetzt. Man titriert schlieſslich mit ca. $^1/_{20}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück und setzt bei der Titration neben Stärkekleisterlsg. einige Tropfen reines Chlf. zu, um das von den Tribromphenolen eingeschlossene J zu lösen. (Schluſs folgt.) (ChZ. **17**. 119—20.) HEFELMANN.

Stockmeier u. **Thurnauer**, *Über die rohen Carbolsäuren des Handels* (Schluſs zu vorst. Ref.). Für die Beurteilung der rohen Carbolsäuren reicht weder die Pharmakopöemethode, noch die von TOTH angegebene aus, da nach beiden Gehalte gefunden wurden, die von den thatsächlichen nicht unwesentlich abweichen. Zur möglichst genauen Bestimmung der Carbolöle ist zunächst noch die Reindarstellung der Phenole der einzig gangbare Weg. Für Desinfektionszwecke eignet sich wegen des nicht zutreffenden Gehaltes an Carbolölen die sogenannte 100%ige rohe Carbolsäure nur bedingungsweise, die geringgradigeren gar nicht, weil dieselben an Seifenlsg. nur einen Teil ihrer Phenole abgeben, u. weil es dadurch unmöglich wird, eine Fl. von bestimmtem Gehalt nach einem einfachen Rezept aus ihnen zu erhalten. Es ist besser, wenn die Fabriken aus ihren Rohcarbolsäuren Kresolpräparate von bestimmtem Gehalt darstellen. (ChZ. **17**. 131—32. 1/2.) BODLÄNDER.

Patente.

Aktiengesellschaft für Asphaltierung und Dachbedeckung vorm. J. Jeserich, Berlin, *Anstrichmasse für Eisen.* Die Anstrichmasse wird hergestellt durch Vermischen von Fettgasteerprodukten mit Goudron oder Schwefel. Die Masse ist gegenüber anderen ähnlichen Anstrichen gegen atmosphärische Einflüsse widerstandsfähiger und als Anstrich für Eisen wegen ihrer aufserordentlichen Permeabilität besonders wertvoll, indem sie leicht in Öffnungen und Poren eindringt und auf Rost gebracht, denselben leicht durchdringt, lockert und loslöst. (Pbl. **13**. 1060. DRP. 65 239. 10/11. 91.)

J. Rosenthal, Fürth, Bayern, *Metallblätter einfarbig oder gemustert zu färben.* Die Metallblätter werden einzeln oder in dünnen Päckchen zwischen Blätter oder Platten aus Metall, Papier, Stoff, Glimmer oder sonstigen Materialien eingelegt oder auch in gröfserer Menge ohne die erwähnten Zwischenlagen unmittelbar auf einander liegend einer gleichmäfsigen, mehr oder weniger starken Erhitzung ausgesetzt, wobei die Zwischenlagen zwecks Erzeugung bestimmter Muster und Farben mit verschiedenen Substanzen versehen sein können, welche entweder Interferenzfarben hervorrufen oder als Farbstoffe wirken. (Pbl. **13**. 1092. DRP. 65 470. 22/3. 92.)

C. Funk, Charlottenburg, *Darstellung von harten und politurfähigen Gipsgegenständen.* Zur Herstellung spezifisch schwerer u. politurfähiger Gipsgegenstände wird gebranntes Gipsmehl mit wasserfreien oder wasserarmen Flüssigkeiten (KW-stoffe, Alkohole etc.) oder mit konz. Salzlsgg., denen Gips bei kurzer Einw. kein W. entziehen kann (Chlormagnesium, Chlorcalcium), entweder schwach angefeuchtet und trocken gepreſst oder in breiiger Form durch filterpressenartige Vorrichtungen in Formen verdichtet. Das Abbinden der M. wird erst nachher durch reines W. oder wss. Lsgg. der bekannten Härtemittel bewirkt. Als wasserfreie Fl. kann z. B. Petroleum verwendet werden. (Pbl. **14**. 22. DRP. 65 263. 17/9. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung roter Farbstoffe von saurem Charakter aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns.* Durch Erwärmen von Rhodamin mit freien Alkalien oder alkal. wirkenden Substanzen, wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium oder Chlorzink lassen sich aus demselben Farbstoffe erhalten, welche ihrer chemischen Natur nach zwischen dem Rhodamin u. Fluoresceïn stehen. Dieselben besitzen ausgesprochen saure Eigenschaften und verbinden sich auch mit Beizen auf der Faser. In Sprit und Essigsäure lösen sich die Farbstoffe leicht auf, ebenso in freien und kohlensauren Alkalien. Ihre Lsgg. zeigen starke Fluoreszenz. Die Umwandlung erfolgt beim Erwärmen z. B. mit Chlorcalcium und Natriumacetat auf 220—240°. Zur Entfernung etwa unveränderten Rhodamins wird die Schmelze nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure ausgezogen, der Rückstand in schwacher Natronlauge gel. und aus der filtrierten Lsg. der Farbstoff durch Salzsäure gefällt. (Pbl. **13**. 1035. DRP. 65 195. 18/3. 92.)

Anilinölfabrik A. Wülfing, Elberfeld, *Darstellung von o-Nitranilin.* Für die Darst. des o-Nitranilins läfst sich mit bestem Erfolg das Oxanilid an Stelle von Acetanilid als Ausgangsprod. anwenden. Dasselbe wird zunächst in die Disulfosäure und diese durch Behandlung mit Salpetersäure in die Dinitrooxaniliddisulfosäure übergeführt. Diese wird durch Erhitzen mit Salzsäure im Autoklaven auf 170° in o-Nitranilin, Oxalsäure und Schwefelsäure gespalten. Die Anwendung des gegen Säuren beständigeren Oxanilids gestattet ein schnelleres Arbeiten, Kühlung wird gespart, auch ist für die Sulfurierung nicht rauchende Schwefelsäure nötig, und schliefslich läfst sich die Dinitrooxaniliddisulfosäure im Gegensatz zu der o-Nitrosulfanilsäure leicht durch Aussalzen abscheiden. (Pbl. **13**. 1060. DRP. 65 212. 30/10. 91.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Azofarbstoffen aus Dehydrothio-m-xylidinmonosulfosäure.* Wie das Dehydrothio-m-xylidin im Verfahren des Patents Nr. 63 951 läfst sich auch dessen Sulfosäure zur Darst. substantiver Farbstoffe verwenden. Die Einführung dieser Komponente ermöglicht die Herstellung gelber und brauner Farbstoffe mit solchen Verbb., welche mit Dehydrothio-m-xylidin selbst ganz oder nahezu unlösliche Produkte liefern. Zur Her-

stellung der Sulfosäure trägt man das Dehydrothio-m-xylidin in fein gepulvertem Zustande in die drei- bis vierfache Menge rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt bis zur Alkalilöslichkeit des Produktes. Dasselbe liefert nach dem Diazotieren und Kombinieren mit Phenolen, Oxycarbonsäuren und aromatischen Diaminen gelbe bis braune substantive Azofarbstoffe. (Pbl. **13**. 1060. DRP. 65 230. 11/12. 88.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung zweier p-Amidophenoldisulfosäuren.* Beim Zusammenbringen von Nitrosodimethylanilin mit einer Lsg. von Natriumdisulfit entsteht zunächst der von FORSBERG beschriebene Körper. Derselbe löst sich in überschüssigem Disulfit glatt auf; dabei entsteht eine Verb. der Formel: $(CH_3)_2N.C_6H_4N(SO_3Na)_2$, welche unter gewissen Bedingungen unter Abspaltung von Dimethylamin zwei isomere Disulfosäuren des p-Amidophenols liefert, und zwar entsteht die α-Säure beim Erhitzen der Lsg. mit konz. Salzsäure, während die β-Säure beim Kochen und Eindampfen der Lsg. für sich erhalten wird. Das saure Natronsalz der α-p-Amidophenoldisulfosäure krystallisiert in Form langer, seideglänzender, verfilzter Nadeln, das saure β-p-amidophenoldisulfosaure Natron in kleinen kurzen Prismen. Beide Disulfosäuren zeigen in verd., alkal. Lsg. eine prachtvoll blaue Fluorescenz. Dieselben sollen zur Farbstoffdarstellung Verwendung finden. (Pbl. **13**. 1060. DRP. 65 236. 16/10. 91.)

E. Erdmann und H. Erdmann, Halle a. S., *Darstellung der (2,4)-Phenylendiamin-1-sulfosäure.* Wird (2,4)-Dinitro-1-chlorbenzol in A. mit einer Lsg. von schwefligsaurem Alkali erwärmt, so geht es unter Ersatz des Chloratoms durch die Sulfogruppe glatt in das Alkalisalz der (2,4)-Dinitrobenzol-(1)-sulfosäure über. Dasselbe bleibt als gelbe Krystallmasse nach dem Abdestillieren des A. zurück und kann durch Umkrystallisieren aus h. W. gereinigt werden. Durch die gebräuchlichen Reduktionsmittel läfst sich diese Verb. in die (2,4)-Phenylendiamin-(1)-monosulfosäure überführen, welche in h. W. leicht, in k. viel schwerer löslich ist. Dieselbe läfst sich durch 2 Mol. salpetrige Säure glatt diazotieren; andererseits verbindet sie sich leicht mit den Diazoverbb. anderer Basen zu wertvollen Azofarbstoffen. (Pbl. **13**. 1060. DRP. 65 240. 25/11. 91.)

Dahl & Co, Barmen, *Darstellung eines schwarzen sekundären Disazofarbstoffs aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure.* α-Amidoacetnaphtalid, erhalten durch Nitrieren und Reduzieren von Acetnaphtalid, läfst sich leicht in eine Sulfosäure überführen. Diese bildet durch Kombination ihrer Diazoverb. mit α-Naphtylamin eine Amidoazoverb., welche sich abermals diazotieren läfst und dann durch Kombination mit β-Naphtoldisulfosäure einen Farbstoff liefert, welcher ungebeizte Wolle u. Seide im sauren Bade blauschwarz mit grünblauer Übersicht färbt. Die Ausfärbungen zeigen auch bei künstlichem Licht ein wirklich schwarzes Aussehen, was bei den bisher gebräuchlichen schwarzfärbenden Wollazofarbstoffen, Naphtolschwarz, Diamantschwarz, Anthracitschwarz, nicht der Fall ist. (Pbl. **13**. 1060. DRP. 65 273. 22/11. 91.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Überführung von Rhodaminfarbstoffen in gelbere Farbstoffe durch Oxydationsmittel.* Die unter der Bezeichnung Phtaleine, Succineine, Benzeïne des Dialkyl-m-amidophenols und Pyronine bekannten Farbstoffe lassen sich durch Oxydation mit Permanganat und auch mit Superoxyden in Farbstoffe von gelberer Nuance umwandeln, welche in all ihren chemischen Eigenschaften den aus Monoalkyl-m-amidophenolen erhaltenen Farbstoffen nahestehen. Dieselben entstehen auch aus den Reduktionsprodukten der oben genannten Farbstoffe. Sie eignen sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle und von Seide; auch auf ungebeizter Baumwolle fixieren sie sich in bemerkenswertem Grade. (Pbl. **13**. 1061. DRP. 65 282. 21/1. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung des Amids der Eugenolessigsäure.* Eugenolessigsäure, erhalten aus Eugenolnatrium und Monochloressigsäure, wird zunächst durch Behandlung mit A. und Schwefelsäure oder Salzsäuregas in den Ä., einer in W. unl. ölartigen Fl., übergeführt u. aus diesem durch Mischen mit alkoh. Ammoniaklsg. oder durch Schütteln mit starkem wss. Ammoniak das entsprechende Amid hergestellt. Dieses krystallisiert aus W. in glänzenden Blättchen, aus A. in feinen Nadeln vom F. 110° C. und besitzt anästhetische und antiseptische Eigenschaften. (Pbl. **13**. 1057. DRP. 65 393. 12/4. 92.)

Schlufs der Redaktion: den 14. Februar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 10. 8. März.

Apparate.

A. Raps, *Erfahrungen mit der selbstthätigen Quecksilberluftpumpe.* Die vom früher (91. II. 99) beschriebene selbstthätige Quecksilberpumpe hat bei ihrer ausehnten Anwendung in der Technik einige Modifikationen erhalten, welche dem hen Evakuieren wesentlichen Vorschub leisten. Das in Fig. 24 gezeichnete Glasstil *a*, welches sich früher in der Höhe der oberen Kugelmündung befand, ist ca. m höher gelegt worden. Hierdurch kann die Pumpe bedeutend rascher arbeiten, der früheren Lage des Ventils in *a'* konnte sich nämlich die lebendige Kraft des r schnell aufsteigenden Quecksilbers nur durch ein Anschlagen an die Mündung

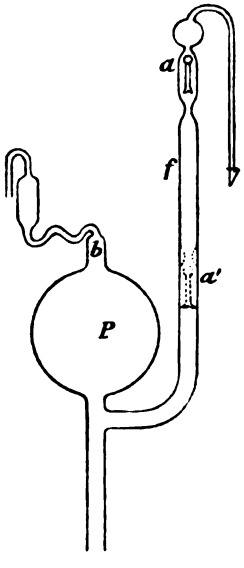


Fig. 24.

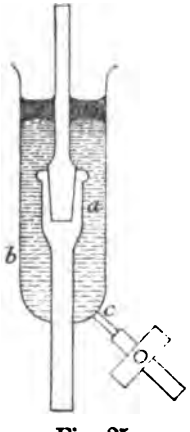


Fig. 25.

r Kugel *P* äufsern, da das Quecksilber bei *a* eine starre Wand vorfand. Bei r höheren Lage dagegen leistet das Ventil dem Quecksilber keinen Widerstand r. Dasselbe kann in dem Rohre *f* frei aufsteigen und wird daher der Schlag an oberen Kugelmündung bedeutend abgeschwächt. Auch sind die Abflufswege des ers in den Schläuchen und dem Dreiweghahne (siehe die Figur zu der oben nten Abhandlung) bedeutend weiter gemacht worden, wodurch ein wesentlich elleres Ablaufen des Quecksilbers aus der Pumpenkugel erzielt wird. Man kann einer Pumpenkugel von 600 ccm Inhalt einen ganzen Hub (Auf- u. Niedergang) 0—40 Sekunden ausführen lassen, selbst bei sehr hohen Verdünnungen. Mit r in der angegebenen Weise modifizierten Pumpe wurde ein Raum von 400 ccm

in 10 Minuten auf ca. $^1/_{1000}$ mm Quecksilberdruck ausgepumpt, ein Raum von 4 l wurde in einer Stunde auf ca. $^1/_{1000}$ mm Druck gebracht.

Die bei dieser Pumpe verwandte Quecksilbermenge braucht nicht sehr grofs zu sein. Man kann sehr schnell arbeitende Pumpen bauen, welche nur 8—12 kg Quecksilber fassen. Denn wenn auch bei jedem Hube weniger Luft weggeschafft wird, so geht das Auspumpen doch ebenso schnell von statten, wie bei einer grofsen Kugel, weil ein rascheres Aufeinanderfolgen der Pumpenzüge stattfindet. — Da die Wasserluftpumpe beim Evakuieren eine wesentliche Rolle spielt, wurden Versuche mit verschiedenen Systemen von Wasserluftpumpen angestellt. Am besten bewährte sich hierbei ein von Gebr. KÖRTING in Hannover gelieferter Ejector, welcher äufserst schnell evakuiert und selbst bei bedeutenden Druckschwankungen der Wasserleitung niemals W. zurücksteigen läfst. — Auch die Quecksilberschliffe erfuhren eine kleine Abänderung, welche ARONS eine dauerhafte Form gab. Es hatte sich nämlich bei den früher angewandten Quecksilberschliffen der Übelstand gezeigt, dafs beim Herausnehmen des Schliffes immer etwas unreines Quecksilber in die Pumpe gelangte. Auch war es sehr umständlich, auf das Quecksilber gegossene Schwefelsäure u. dergl. zu entfernen. Es wurde deshalb die in Fig. 25 dargestellte Form gewählt. Unterhalb des Schliffes *a* ist ein Glasrohr *b* umgeschmolzen, welches mit einem Abflusse *c* versehen ist. Wenn nun das Quecksilber durch den Abflufs *c* abgelassen wird, sinkt sein Niveau und das der aufgegossenen Schwefelsäure unter die Mündung des Schliffes u. letztere kann entfernt werden, ohne dafs Quecksilber oder Schwefelsäure in die Pumpe fliefst.

Um die Grenzen der Verdünnung zu bestimmen, welche sich mit der beschriebenen Pumpe erreichen lassen, wurden einige Messungen ausgeführt, welche jedoch wie allen derartigen Messungen anhaftenden Fehlern behaftet sind und deshalb nur als Näherungen betrachtet werden können. Es wurde vermittels verschiedener Methoden ein Partialdruck der Luft von $^1/_{800\,000}$—$^1/_{800\,000}$ mm Quecksilberdruck gemessen. (**48**. 377—79. 13/2. [Dez. 92.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) ARENDT.

Br. Tacke, *Ein Volumenometer für die Ermittlung des Volums gröfserer Proben, besonders von Bodenproben.* Bei der auf der Analyse fufsenden Beurteilung von Bodenproben ist es von grofsem Wert, den Vorrat von Nährstoffen einer Raumeinheit des Bodens in natürlichem Zustande zu kennen. Zur annähernden Ermittlung des scheinbaren spezifischen Gewichtes wurde bisher auf der Moorversuchsstation der Weg verfahren, dafs mittels einer Blechform im Würfel von 5, 10 oder 15 cm Kante ohne Anwendung allzugrofsen Druckes ausgestochen und das Gewicht desselben in frischem und völlig trockenem Zustande bestimmt wurde. Genauere Resultate erhält man mit dem *Volumenometer* Vfs. (Fig. 26 u. 27), das sich im Prinzip dem REGNAULTschen Apparat anschliefst.

Einfachere Form des Volumenometers. Das zweimal tubulierte Glasgefäfs *a* (Exsikkatorglocke) hat ca. 2200 ccm Inhalt u. wird mit einem gut aufgeschliffenen Deckel geschlossen. Als Dichtungsmittel dient Vaseline. Durch Tubus *b* steht *a* mit dem kugelförmigen Gefäfs *d* in Verb., dessen Inhalt zwischen den Marken *e* und *f* genau auskalibriert ist, und das mittels der Füllkugel *g*, des Schlauches *h* und des Hahnes *i* mit Hg gefüllt und davon entleert werden kann. Durch Tubus *c* kommuniziert der Raum *a* mit dem Manometer *k*, an dem die Druckverminderung abgelesen wird. Zur Herstellung von *k* klebt man an einer genügend langen Holzplatte einen Streifen feines Millimeterpapier auf und befestigt darauf die beiden Manometerschenkel von geringer Weite, die mit W. beschickt werden. Durch das mit Hahn versehene Rohr *c* steht das ganze System mit der äufseren Luft in Verb. *a* und *d* sind in ein gröfseres Gefäfs *n* eingesetzt, das durch den Tubus *m* mit W. gefüllt wird. Hierdurch wird eine vollkommene Dichtung des Apparates in allen Teilen erreicht

und der Einfluſs der Aufsenluft aufgehoben. n halte man bis zur Marke e dauernd gefüllt, fülle jedoch und entleere den übrigen Raum derart, daſs eine groſse Flasche dauernd mit n durch den Tubus m und einen Gummischlauch mit Hahn verbunden bleibt und durch Hoch- und Niedrigstellen das Ein- oder Auslaufen von W. in das Gefäſs n bewerkstelligt wird, damit das W. Zimmertemperatur habe. Vollkommene Mischung des W. erzielt man leicht durch Einblasen von Luft mittels Handluftgebläses (Sprayball) durch ein bis nahe auf den Boden des Glasgefäſses n reichende Glasröhre. Der Inhalt des dem Apparate zugekehrten Manometerschenkels ist auszumessen, da bei Druckverminderung im System nach Luftabschluſs in dem einen Manometerschenkel das W. steigt und dadurch eine entsprechende Volumverminderung hervorgebracht wird.

Volumbestimmung. Zur Ermittlung des Raumes zwischen dem Nullpunkt des Manometers und der Marke e wird nach Füllung von n mit W. Gefäſs d genau bis zur Marke e bei geöffnetem Hahn c mit Hg gefüllt, Hahn i geschlossen, das W, in n sorgfältig gemischt, der Barometerstand abgelesen, sodann durch Senken der Füllkugel g nach Öffnen von i das Hg in Gefäſs d genau bis zur Marke f gesenkt und i wiederum geschlossen. Dadurch ist das Vol. V um den Inhalt v (von e bis f = 225 ccm) minus der durch Steigen der Fl. in dem einen Manometerrohr verursachten Volumverminderung α vergröſsert. Die Höhe der Differenz der Wassersäulen wird abgelesen, in Hg-Druck p umgerechnet und vom Barometerstand g abgezogen, um den im Volumenometer herrschenden Druck zu finden. Es ist:

$$\frac{V}{V+v-\alpha} = \frac{P-p}{P}, \text{ woraus folgt: } V = \frac{(v-\alpha)(P-p)}{p}.$$

Zur Einführung einer Probe in den Apparat läſst man zunächst das W. in n so weit ab, um den Deckel von a öffnen zu können, füllt dann die Probe in eine schon vorher im Gefäſs a befindliche Schale, schlieſst a, bringt das W. in n bis zur Marke e zurück und verfährt, wie oben beschrieben wurde. — Durch das Rohr und Hahn c kann bei Verb. desselben mit einer Wasserstrahlpumpe nach Schluſs von i und eines in der Fig. 26 nicht gezeichneten Hahnes zwischen Manometer und Tubus c ein annäherndes Vakuum in a erzeugt werden, was bei feinporigem Material sehr vorteilhaft ist, da durch abwechselndes Evakuieren und Zuströmenlassen von Luft sich die Poren des Materials öffnen und der Ausgleich des Druckes zwischen den Poren der Probe und der Luft in a erleichtert wird.

Reduktionsinstrument (Fig. 27). Beruht auf demselben Prinzip wie die Apparate von Kreusler, Lunge und Cl. Winkler. Der Apparat ist ebenfalls im Gefäſs n untergebracht. Das abgebrochen gezeichnete Rohr b' steht durch Tubus c mit dem Gefäſs a in Verb., Rohr e' durchsetzt in einem dritten Tubus die Wand des Gefäſses n, so daſs Hahn f', Schlauch g' und eine damit verbundene Füllkugel für Hg sich auſserhalb von n befinden. Gefäſs a' faſst zwischen Hahn k' und Marke 0 und h' an den beiden abwärts gerichteten Schenkeln ein bestimmtes Vol. (50 ccm), der rechte Schenkel l' ist genau kalibriert, in derselben Art der Teil des Rohres b' abwärts von der Marke 0. b' hat dasselbe Kaliber wie l'. Der Apparat wird je nach Bedarf mittels der oben beschriebenen Vorrichtung mit Hg gefüllt. — Steht das Hg im Schenkel m' bei h', der Hahn von m' sei geschlossen u. ebenso f', so wird durch Öffnen der Hähne l' und k', wenn das ganze System verbunden ist, und das Hg in d bei Marke e steht, Atmosphärendruck in a und a' hergestellt und der Stand des Hg in b' und e' abgelesen; wird dann k' u. l geschlossen, so stehen die abgesperrten Gasvolume über den Hg-Säulen in Schenkel l' und b' unter gleichem Druck. Nach Öffnen des Hahnes i wird durch Senken der Füllkugel g das Hg in d bis f gesenkt. Dadurch wird in b' das Hg steigen, weil das über der Hg-Säule in l' abgeschlossene Gasvolum sich ausdehnt. Stellt man nun durch Öffnen von f' und Senken der mit

g' verbundenen Füllkugel das Hg in Schenkel b' und l' in gleiches Niveau, so stehen die Gasvolume in a und a' wieder unter gleichem Druck. Die Vergrößerung des Vol. in a' ist proportional derjenigen in a und kann direkt abgelesen werden. Unter Berücksichtigung des veränderten Standes in b' kann nun das Verhältnis von $V:(V+v)$ bestimmt, u. da v bekannt ist, V berechnet werden. In gleicher Weise kann nach Beschickung von a mit der Probe deren Vol. bestimmt werden. — Um l' nicht zu lang zu machen, u. zu ermöglichen, daſs eine Ausdehnung des Vol. a', z. B. von 50 auf 80 ccm in ihm gemessen werden kann, ist nach Angabe von ZUNTZ der Schenkel m', zwei über einander stehende durch Kapillarrohr verbundene 10 ccm-Pipetten, angebracht worden, der mit e' verbunden ist. Schaltet man die Vorrichtung aus, so steht das Hg bei k.

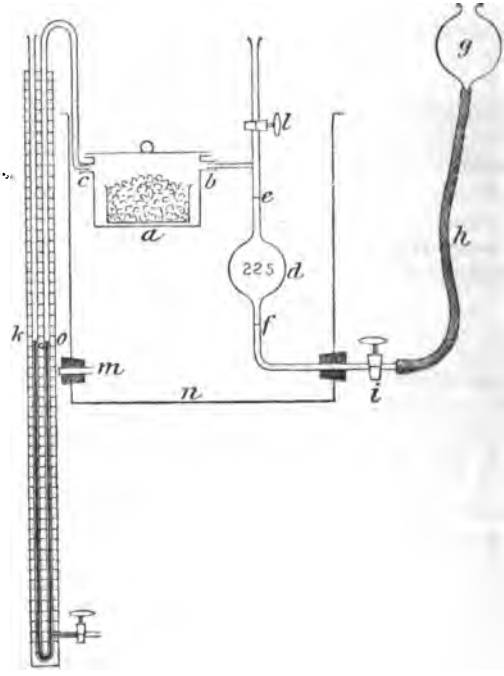


Fig. 26.

Fig. 27.

— Der Ansatz des Gefäſses a' oberhalb des Hahnes k' wird durch Gummischlauch über das Wasserniveau im Gefäſs n mit der Atmosphäre verbunden. In a' führt man zur Erzeugung gleicher Wassertension wie in a eine Spur W. ein. l' kalibriert man so, daſs, wenn α das jedem Teilstrich entspr. Vol., von Marke 0 an gerechnet, bezeichnet, bei den Teilstrichen von l' gleich der Quotient von $(a' + \alpha) : a'$ angegeben wird. Entspricht die Differenz zwischen dem Stand des Hg in b' vor und nach der Druckverminderung β ccm, so ist:

$$\frac{V + v + \beta}{V} = \frac{a' + \alpha}{a'},$$

woraus V berechnet werden kann. — Die hinreichend genaue Ablesung und Einstellung des Hg in gleiches Niveau in l' und b' ist bei den Gröſsenverhältnissen des Reduktionsinstrumentes ohne ein drehbares Fernrohr mit Einrichtung zur Horizontalstellung der Axe nicht möglich. (ZAng. 1893. 39—43. [Dez. 1892] Bremen. Moor-Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Richard Lorenz, *Über einen neuen Glühofen für sehr hohe Temperaturen.* Der nach Art eines GLASER'schen Verbrennungsofens gebaute neue Ofen (Fig. 28 u. 29) des Vfs. ist mit einer Reihe Gebläseflammen versehen. Dieselben sitzen auf dem Luftzuführungsrohr auf, welches in den Schlitzen der Seitenwände des Ofens verstellbar ist. Seitliche Ansätze der Brenner vermitteln die Schlauchverbindung mit dem tiefer liegenden Gaszuleitungsrohr. Die in den Brennern befindlichen Luftzuführungsrohre sind durch Stellschrauben genau zentrisch einzustellen. Gas- wie Luftzufuhr sind bei jedem Brenner durch einen Hahn zu regeln. Die Muffeln bestehen aus Seitenmuffeln und Deckmuffeln. Erstere sind geradwandige Klötze (10 × 10 × 5 cm) und ruhen auf einem brückenförmigen Träger, letztere sind an der Unterseite gerade, oben dachförmig abgeschrägt und in der Mitte mit Löchern versehen. Vf. legt Wert darauf, daſs durch diese Anordnung und Form der Muffeln der Feuerraum allseitig gerade

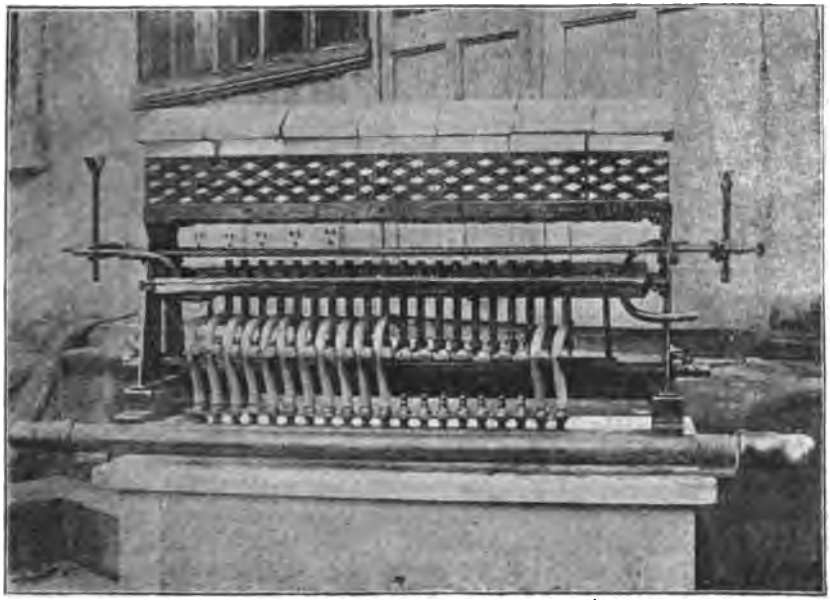


Fig. 28.

begrenzt ist. Das zu glühende Rohr ruht frei auf 2 Gabeln, welche nach Belieben auch in die Mitte des Ofens verlegt werden können, wenn kürzere Rohre angewandt werden sollen. Die Gabeln sind auch in vertikaler Richtung verschiebbar. Um die Kautschukschläuche, Brenner und Hähne vor der Hitze zu schützen, befinden sich etwas unterhalb der Brenneröffnungen vorn und hinten Kupferkästen, durch welche Kühlwasser fliefst. Die Kästen sind an der Oberseite mit Asbestpappe bekleidet. Die Enden des zu glühenden Rohres umwickelt man zweckmäſsig mit einer Bleikühlschlange. Bei Verwendung von im leuchtenden Zustand 60 cm hohen Flammen und Luft von $^3/_4$ atm. erreicht man in 5 Minuten Weiſsglut, welche sich bis zur Erweichungstemperatur des Porzellans steigert. Stahl, Eisenoxyd, Mangan, Silicium schmolzen, amorphes Bor sickerte zusammen. Der Ofen wird von der Firma GERHARDT (MARQUARTS Lager) in Bonn hergestellt. (ZAnorg. **3**. 220—24; 10/10. 92. Göttingen.)

MUHLERT.

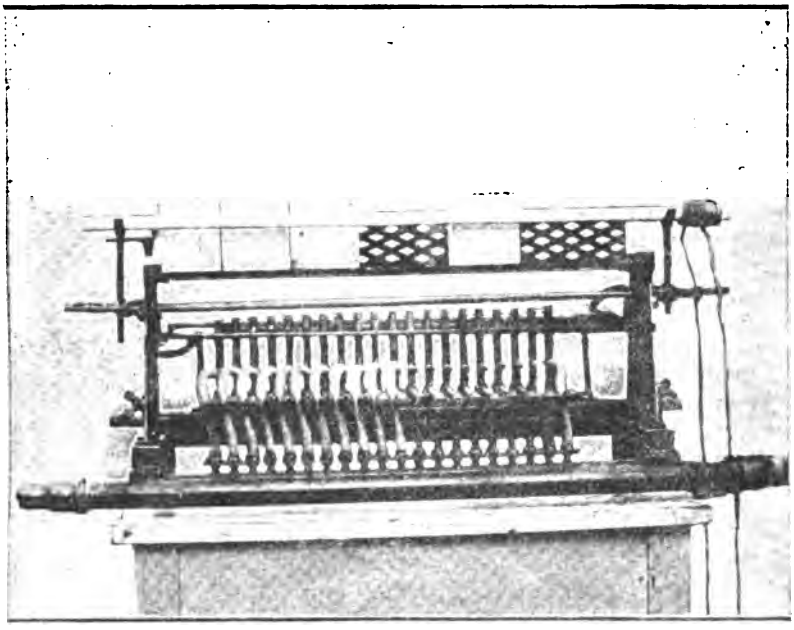


Fig. 29.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Louis Perrot, *Neue Untersuchungen über die Brechung und Dispersion in einer isomorphen Reihe zweiaxiger Krystalle (Doppelsulfate mit $6H_2O$).* Als Untersuchungsmaterial wurden die monoklinen Doppelsulfate des Rubidiums mit zweiwertigen Metallen benutzt, über deren krystallographische Konstanten (**91.** II. 522) berichtet worden ist. Ebene der optischen Axen ist bei allen Salzen die Symmetrieebene, die spitze Bissectrix ist gegen die Normale auf die Basis wenig geneigt, das Zeichen der Doppelbrechung positiv, die Dispersion geneigt. Die Brechungsindizes wurden für die Linien a, B, C, D, b, F, G bestimmt.

Formel.	D^{15}.	Wirklicher Winkel der opt. Axen für Na-Licht.	Mittlere Brechungsindizes.		
			a	D	G
$MgSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$	2,41	49° 30′	1,46528	1,46897	1,47771
$ZnSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$	2,595	73° 18′	1,48446	1,48822	1,49930
$CoSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$	2,56	76° 5′	1,48734	1,49165	1,50146
$NiSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$	2,56	81° 43′	1,49273	1,49666	1,50664
$MnSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$	2,49	67° 38′	1,47694	1,48091	1,49030
$FeSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$	2,51	73° 2′	1,48300	1,48699	1,49782

(Wird fortgesetzt.) (AGen. **29**. 28—50.) BODLÄNDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Einige Versuche über die Diffusion gelöster Substanzen.* Wenn man die GRAHAM'sche Diffusionstheorie von Gasen auf Lagg. überträgt, müfste das Prod. aus Molekulargewicht u. dem Quadrat der Diffusionsgeschwindigkeit, mv^2, für verschiedene Substanzen eine konstante Gröfse sein. Um

zu prüfen, ob das der Fall ist, ermittelte Vf. die Diffusionsgeschwindigkeit wss. Lagg von Essigsäure, Harnstoff, Glycerin, Phenol, Pyrogallol, Alloxan, Weinsäure, Gallussäure, Dextrin, Amylodextrin, Tannin, Rohrzucker, Maltose und Raffinose gegen W. Die Lagg. enthielten zu Anfang etwa 0,3 Mol. auf 100 Mol. W., und während der Diffusion ging etwa ein Drittel der gelösten Substanz in das Diffusat. Die Dauer der Diffusion betrug in zwei Versuchsreihen 18, resp. 25 Tage, die Temperatur schwankte in der ersten Reihe von 12,1—15,3, in der zweiten von 16—18,2°. Die Diffusion erfolgte ohne Zwischenschaltung einer Membran, indem ein offenes Gefäfs mit der diffundierenden Lg. in einem gröfseren Gefäfse mit W. stand. Die Dimensionen der Gefäfse, in denen die Diffusionsversuche jeder Reihe gleichzeitig ausgeführt wurden, waren annähernd gleich grofs. Die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit erfolgte durch Ermittlung des Gehaltes der Lagg. vor und nach der Diffusion mit Hilfe kryoskopischer Untersuchung. Die Werte für mv^2 variierten von 16,09 (Pyrogallol) bis 46,81 (3%ige Rohrzuckerlsg.) waren also keineswegs konstant. Es scheint, dafs der Wert von mv^2 bei hohem Molekulargewicht der gelösten Substanzen gröfser ist als bei niedrigem. Für die in der Aufzählung zuerst genannten sieben Stoffe, deren Molekulargewicht zwischen 60 und 150 liegt, ist mv^2 etwa 20, für die letzten drei Substanzen mit Molekulargewichten von 314—430 ist mv^2 über 30. (PMg. [5.] **35**. 127—34. Februar.) BODLÄNDER.

H. Lescoeur, *Dissociation von Salzhydraten und von analogen Verbindungen* (vgl. **89**. I. 497; **90**. I. 306. 788; **91**. I. 122). Vf. zeigt, dafs die trockenen K- und Na-Dicarbonate sich bei ungefähr 100° zers., indem sie dabei den Gesetzen der Dissociation folgen. Das $^4/_3$ Natriumcarbonat von MONDÉSIR (vgl. **87**. 911) dissociiert sich ebenfalls wie eine bestimmte Verb. Andeutungen von Sesquicarbonaten der älteren Chemiker wurden nicht gefunden. Wenn solche Salze bestehen, so bilden sie sich wenigstens nicht bei der vorsichtigen Dissociation der Dicarbonate. (An [6.] **25**. 423—32. März 1892.) SACHSSE.

H. Lescoeur, *Untersuchungen über die Dissociation von Salzhydraten und analogen Verbindungen*. (An. [6.] **28**. 237—56. Febr. 1893. — C. **91**. I. 122.) ARENDT.

Douglas Carnegie, *Über die Peroxyde und die sogenannten Doppelhaloide*. Auf Anschauungen von MENDELEJEFF fufsend, die dieser auf das dritte NEWTON'sche Gesetz zurückgeführt hat, glaubt der Vf., die Struktur der Peroxyde dadurch erklären zu können, dafs jeder Bestandteil irgend einer Verb. durch den Rest der Verb. in allen Körpern vertreten werden kann. Im Wasser, H.OH, läfst sich H durch OH vertreten, und es entsteht H_2O_2. Es giebt keine Grenze für die Möglichkeit dieser Vertretung, und auch Körper wie HO.O.OH etc. sind denkbar. Durch Anhydridbildung werden die wasserstofffreien Superoxyde aus dem Wassertypus abgeleitet. Im KOH kann K durch KO ersetzt werden und KO.OH giebt durch Ersatz von O durch H KH.HH, welches in KJ.JJ übergeht, wenn H durch J ersetzt wird. U. s. f., u. s. f. (AmCh. **15**. 1—12. Januar.) BODLÄNDER.

J. Traube, *Über die Molekularvolume gelöster Alkalisalze und Säuren und deren Beziehung zu dem Atomvolum der Elemente*. Vf. ergänzt und erweitert seine früheren (**92**. II. 697) Unterss. durch Folgendes. Durch Vergleichung der Molekularvolume von H-, Li-, und Na-Verbb. bei annähernd gleichem Ionisationsgrade ergiebt sich, dafs diese drei leichtesten elektropositiven Elemente in ihren Verbindungen gleiches Atomvolum haben. Das Atomvolum der Elemente: Na, K, Rb, Cs wächst um eine gleiche Differenz, welche ca. zehn Einheiten des Molekularvolums beträgt. Das Molekularvolum des Ammoniums ist annähernd gleich dem Atomvolum des Rubidiums. Alle diese Gesetzmäfsigkeiten treten zu Tage nur bei Vergleichung verd. Lagg., deren Studium daher besonders für die Auffindung der hier bestehenden Beziehungen mafsgebend sein dürfte. Anscheinend bestehen auch zwischen Molekularvolum und

thermochemischen Konstanten nahe Beziehungen. So beträgt die Differenz der Molekularvolume RBr—RCl 7,5, für RJ—RBr zehn Einheiten, und ebenso stehen nach THOMSEN (Thermoch. Unterss. **2**. 117. 1888) die Differenzen der Bildungswärmen HCl—HBr und HBr—HJ im Verhältnis von 3 : 4. (ZAnorg. **3**. 11—33. Techn. Hochsch. Berlin.) MUHLERT.

W. Nernst, *Osmotischer Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel.* Wenn ein beliebiger Stoff in einer chemisch einheitlichen Fl. gelöst ist, so definiert man bekanntlich den osmotischen Druck des gelösten Stoffes als den Druck, der auf eine halbdurchlässige Wand ausgeübt wird, die Lsg. und reines Lösungsmittel scheidet; befindet sich der gelöste Stoff nicht in einer einheitlichen Fl., sondern in einem Gemenge zweier Lösungsmittel, so liegt es nahe, in entsprechender Weise den osmotischen Druck als den auf eine Wand ausgeübten zu definieren, welche den beiden Lösungsmitteln freien Durchgang gestattet, nicht aber dem gelösten Stoffe. Wenn auch bisher eine derartige Wand noch nicht realisiert worden ist, so kann man trotzdem jenen Druck thermodynamisch berechnen, wenn man Lösungsmittel u. gelösten Stoff reversibel trennt. Indem Vf. sich dieses mittels isothermer Verdampfung vollzogen denkt, gelangt er zu der Formel:

$$\pi V = n_1 R T \ln \frac{p_1}{p_1'} + n_2 R T \ln \frac{p_2}{p_2'}.$$

Darin bedeutet π den osmotischen Druck der Lsg., die im Volum V ein Mol. des gelösten Stoffes, n_1 Mol. des einen und n_2 Mol. des zweiten Lösungsmittels enthält; p_1 und p_2 den Dampfdruck der beiden Lösungsmittel vor, p_1' und p_2' denjenigen nach der Auflösung; R ist die Gaskonstante, T die Temperatur. Nimmt man ferner an, daſs der gelöste Stoff den gleichen Gesetzen Folge leiste, wie wenn er in einem einheitlichen Lösungsmittel sich befände, so ergiebt sich die einfache Formel:

$$1 = n_1 \ln \frac{p_1}{p_1'} + n_2 \ln \frac{p_2}{p_2'},$$

die als eine Erweiterung der VAN'T HOFF'schen Dampfdruckformel angesehen werden kann. (ZP. **11**. 1—6. 27/1.) NERNST.

Max Roloff, *Studien über die Verwendbarkeit des Beckmann'schen Siedeapparates.* Die Arbeit enthält die Mitteilung einiger ausgedehnter Beobachtungsreihen über die Siedepunktsänderungen, die W. einerseits durch nicht flüchtige Substanzen (KCl), andererseits durch flüchtige Stoffe (Ameisensäure, Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure) erfährt, und die Berechnung der gewonnenen Zahlen im Sinne der thermodynamischen Theorie der Lsgg.

Zur Prüfung der von NERNST (s. o.) gegebenen Theorie über den osmotischen Druck in Gemischen zweier Lösungsmittel wurden ferner die Siedepunktsänderungen gemessen, die Gemische von Bzl. und Chlf., sowie von W. und Essigsäure durch Zusatz nicht flüchtiger Stoffe erfahren; es ergab sich jener nahe so groſs, wie er sich aus den Gasgesetzen berechnen würde, und es ist somit als durch den Vers. erwiesen anzusehen, daſs die Gasgesetze auch für den osmotischen Druck in Lösungsmittelgemischen ihre Gültigkeit sicherlich wenigstens annähernd bewahren.

Im letzteren Teile der Abhandlung zeigt Vf., wie der Siedeapparat durch einfache Kombination mit einem Manometer zur Messung der Änderung der Dampfspannung von Flüssigkeiten mit der Temperatur dienen kann.

In Fig. 30 (S. 457) befindet sich links der BECKMANN'sche Siedeapparat (**90**. I. 208), dessen Öffnungen L, M, R zur Erzielung luftdichter Verschlüsse mit Gummikapseln überzogen sind. $Ö$ ist ein Ölmanometer; W ein Windkessel, bestehend aus einer um-

gekehrten und mittels einer Quecksilberschicht q gut verschlossenen Flasche, der die Druckschwankungen im Siedeapparat abschwächt, K ein Rückflußkühler. Mit Hilfe des Dreiwegrohrs T und des Quetschhahnes Q kann Überdruck oder Unterdruck gegeben werden; die gleichzeitige Messung des letzteren und der Temperatur der siedenden Fl. ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Änderung, welche die Siedetemperatur durch Druck erfährt. Die mit W. erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den von REGNAULT gefundenen überein. (ZP. 11. 7—27. 27/1. Physik. Chem. Inst. Göttingen.) NERNST.

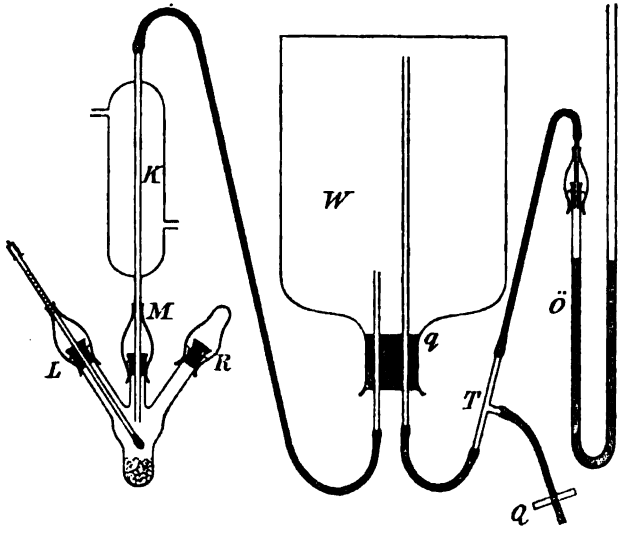


Fig. 30.

F. Freyer und **V. Meyer**, *Über die Entzündungstemperatur explosiver Gasgemische.* In ähnlicher Weise, wie für Wasserstoffknallgas bereits **92.** I. 660 geschehen, haben Vff. nun auch eine Reihe anderer explosiver Gasgemische untersucht. Bei den Versuchen mit freiströmenden Gasen diente der früher beschriebene Apparat; bei der Unters. von in verschlossenen Gefäßen befindlichen Gasen wurden einfach mit dem Gemische beschickte Glaskügelchen von ca. 35 mm Durchmesser in das Heizbad eingeführt. In der nachfolgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate übersichtlich zusammengestellt.

Explosionstemperaturen:

		Bei freiem Strömen	In geschlossenen Gefäßen
Wasserstoff	Gemischt mit der äquivalenten Menge Sauerstoff	650—730°	530—606°
Methan		650—730°	606—650°
Äthan		606—650°	530—606°
Äthylen		606—650°	530—606°
Kohlenoxyd		650—730°	650—730°
Schwefelwasserstoff		315—320°	250—270°
Chlorknallgas		430—440°	240—270°

Ganz allgemein zeigt sich also, daß beim freien Strömen die Explosionstemperatur erheblich höher liegt. Die Annahme, daß der erhöhte Druck, unter dem sich

die Gasgemische in verschlossenen, erwärmten Gefäfsen befinden, eine Rolle spiele, erwies sich als unzutreffend, weil auch offene Kugeln leichter explodierten; ebenso ist nicht zu besorgen, wie besondere Verss. zeigten, das etwa das strömende Gas nicht rasch genug die Temperatur des Bades annehme. Vff. meinen, dafs das verschiedene Verhalten der ruhenden und strömenden Gasgemische auf Bildung von Wirbeln beruhe, die sich in beiden Fällen verschiedenartig fortpflanzen. (ZP. **11**. 28—37. 27/1. Lab. Heidelberg.) NERNST.

H. C. Jones, *Über den Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen.* Etwa 1 l der Lsg. wurde bis auf 1,4° unterkühlt und hierauf das Gefrieren eingeleitet. Die Temperaturmessung geschah mittels eines direkt in tausendstel Grade geteilten Thermometers. Infolge des grofsen Volums der Lsg. stellte sich die Gefriertemperatur so scharf ein, dafs die Messung bis auf wenige zehntausendstel Grade sicher war, wegen der ausgeschiedenen Eismenge, bezw. der hierdurch bedingten Konzentrationssteigerung, wurde korrigiert. Zur Unters. sind bisher die Chloride des Kaliums, Natriums und Ammoniums gelangt, die sich nach den Gefrierversuch als sehr nahe gleich, und zwar ziemlich so weit dissociiert ergaben, wie nach den elektrischen Messungen von KOHLRAUSCH zu schliefsen.

Die erhaltenen Kurven waren sehr regelmäfsig; von den „Knicken", wie sie PICKERING (**92**. I. 876) gefunden haben wollte, war keine Spur vorhanden; die Differenz der Beobachtungen des Vfs. gegen die Zahlen von PICKERING ist bei sehr verd. Lsgg. grofs. (ZP. **11**. 110—16. 27/1. Phys.-Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

E. Nickel, *Zur Graphochemie der Grundstoffe.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs man sich bereits mit Erfolg des graphochemischen Verfs. zur Verdeutlichung der periodischen Beziehung zwischen D. und Atomgewicht der Elemente bedient habe. (DCh. **8**. 25. Sep. vom Vf.) NERNST.

Raoul Pictet, *Versuch einer allgemeinen Methode der chemischen Synthese.* Der Vf. leitet die Mitteilung einer Reihe höchst interessanter Beobachtungen durch theoretische Spekulationen ein, über welche zum Teil schon Seite 6 referiert worden ist. Zwischen gleichartigen Atomen eines Körpers finden Anziehungen statt, die dem NEWTON'schen Gesetz gehorchen. Die Anziehung der ponderablen Atome zum Äther bewirkt, dafs *gleichartige* Atome sich nicht unbegrenzt nähern können, sondern eine gewisse Entfernung von einander innehalten, die beim absoluten Nullpunkt nicht verlassen wird und bei höherer Temperatur die Gleichgewichtslage darstellt, um welche die Atome oscillieren. Dringen infolge von Wärmeerscheinungen die Atome in die trennende Ätherschicht ein, so werden sie aus derselben zurückgeschleudert, weil die Anziehung der Materie zum Äther die Anziehung der Atome zu einander überwiegt. Wenn *ungleichartige* Atome aus grofsen Entfernungen sich aufeinander bewegen, so gelangen sie, ebenso wie gleichartige Atome, in eine gewisse Entfernung von einander, die sie beim absoluten Nullpunkt der Temperatur nicht verringern können. Wird durch Zufuhr äufserer Energie ein Atom in die widerstrebende Ätherschicht hineingetrieben, so macht sich eine Anziehung der Zentren der ungleichartigen Atome zu einander geltend, die umsomehr wächst, je mehr sich die Zentren nähern u. schliefslich die abstofsende Wirkung der Ätherschichten überwindet. Denkt man sich zwei ungleichartige Atome *O* u. *M* (Fig. 31 S. 459) mit Dynamometern verbunden, so werden dieselben von unendlicher Entfernung sich aufeinander unter immer vermehrter Arbeitsleistung bewegen, von einem gewissen Punkte *A* an wird durch diese Arbeit die Anziehung der Atome zum Äther überwunden werden müssen, u. es wird dadurch die äufsere Arbeit geringer werden, bis das Atom *O* in *B* angelangt ist. Damit sich *O* noch weiter dem Atom *M* nähern kann, mufs eine immer steigende äufsere Arbeit aufgewandt werden, die vom Punkte *C* an sich zu verringern beginnt, weil die Anziehung der Zentren von *O* und *M* Arbeit leistet. Wenn der Punkt *D*

erreicht ist, ist die äufsere Arbeit gleich Null, weil die geleistete u. die aufgewendete Arbeit sich aufheben. Von D bis F wird äufsere Arbeit geleistet. Die Kurve $PQRS$ deutet die Anziehung an, die ins Spiel treten würde, wenn die Anziehung der Materie zum Äther nicht bestände. Die Oberfläche $OPQRS'B$ stellt die durch die Massenanziehung gewonnene äufsere Arbeit dar, die Oberfläche BTD die Arbeit, die aufgewandt werden mufs, damit die Atome O und M mit einander in Reaktion treten können, und die Oberfläche DUF die bei der Reaktion gewonnene Arbeit. B u. T repräsentieren zwei stabile, D einen labilen Gleichgewichtszustand des Atoms O in bezug auf das unbeweglich gedachte Atom M.

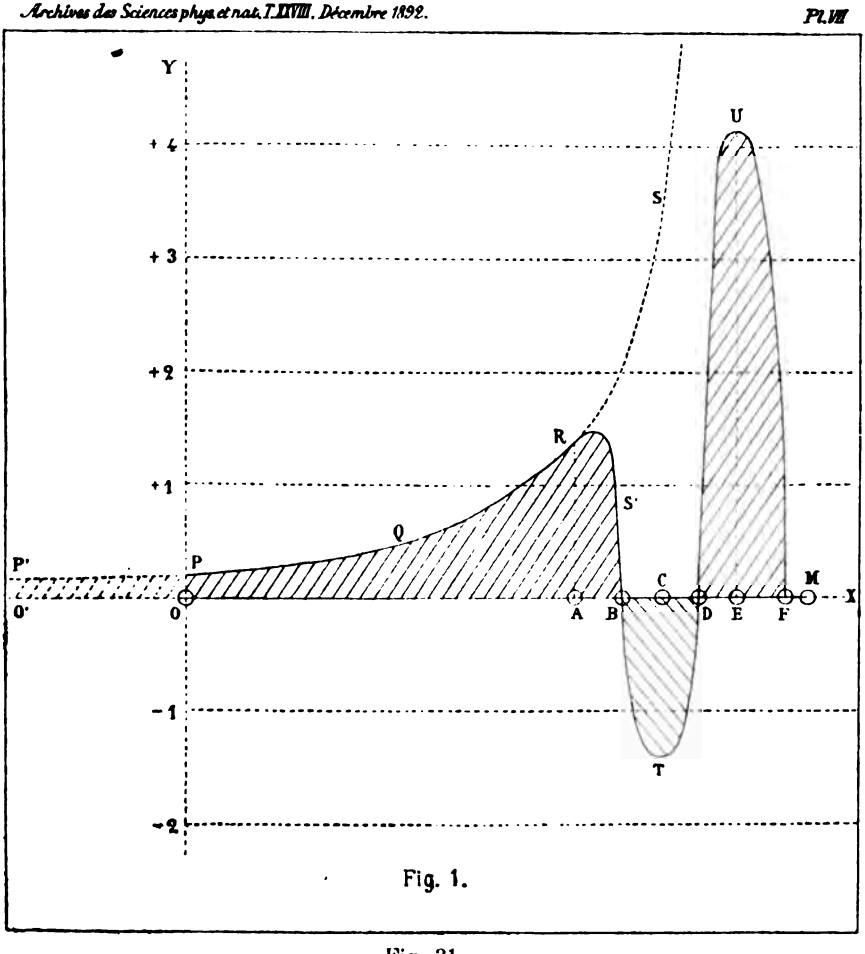


Fig. 1.

Fig. 31.

Aus diesen Überlegungen folgt, dafs beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ohne Zufuhr äufserer Energie O u. M sich nur bis auf die Entfernung BM nähern können. Damit gröfsere Annäherung, also Rk. zwischen O und M eintreten kann, mufs Energie zugeführt werden. Je nachdem die Oberfläche DUM gröfser oder kleiner als BTD ist, wird die Rk. exotherm oder endotherm sein. Welche von zwei

möglichen Reaktionen eintreten, hängt nicht von der Differenz *DUM—BTD*, d. h. der Gröfse der gewonnenen oder aufgewandten Energie, sondern davon ab, bei welcher Rk. die Oberfläche *BTD* am kleinsten sein wird, bei welcher also die Neigung zu Rk. zu treten (pente chimique) am gröfsten ist.

Aus den obigen Überlegungen folgt, dafs heterogene Körper bei sehr niedrigen Temperaturen nicht reagieren können. Um starke Temperaturerniedrigungen zu erzeugen, stellte der Vf. durch schnelle Verdunstung eines Gemisches von flüssiger Kohlensäure und flüssiger schwefliger Säure unter der Luftpumpe eine Temperatur von —100° her; hierdurch wurde ein zweiter Cylinder soweit abgekühlt, dafs in ihm flüssiges Stickoxydul oder Äthylen von —80° hergestellt werden konnte. Das flüssige Stickoxydul verdampft im Vakuum nach vorheriger Krystallisation und unter Erzeugung einer Temperatur von —135° bis —150°, mit Hilfe welcher Luft verflüssigt wird, deren schnelle Verdampfung die Temperatur auf —210° bis —213° herabsetzt. Die vom Vf. konstruierten Apparate gestatten eine stündliche Produktion von 1,5 kg flüssiger Luft.

Bei —125° reagierte 95%ige H_2SO_4 nicht mit Ätznatron, obwohl die gefrorene H_2SO_4 und das Ätznatron fein gepulvert und innig gemischt wurden. Induktionsfunken, die durch die M. geleitet wurden, bewirkten eine Rk. nur an der Stelle, wo der Funken durchging, ohne dafs die Rk. sich weiter ausdehnte. Bei etwa —80 bis 85° begann, noch ehe die H_2SO_4 schmolz, eine heftige Rk. durch die ganze M. Ähnlich ist das Verhalten von fester H_2SO_4 gegen Ätzkali, NH_3 und Kochsalz. Die Rk. zwischen rauchender 89%iger *Salpetersäure* und Ätznatron oder Ätzkali trat nach 30—40 Sekunden von selbst ein und verbreitete sich langsam durch die ganze M. Mit Kochsalz reagiert 89%ige HNO_3 unterhalb —74° nicht, von da bis zu —20° nur sehr langsam unter der Einw. des Funkens, dann plötzlich durch die ganze M. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs jede chemische Rk. mit einer endothermen Periode beginnt, und dafs für jede Rk. eine bestimmte Temperatur existiert, oberhalb welcher dieselbe plötzlich durch die ganze M. erfolgt.

Um dem Einwand zu begegnen, dafs nur der feste Zustand der vereinigten Körper, deren Einw. auf einander bei niedriger Temperatur verhindere, brachte der Vf. das auf —70° abgekühlte *flüssige* Hydrat $H_2SO_4 + 7H_2O$ mit gepulvertem Marmor von —89° in Berührung; es trat keine Rk. ein, bis die Temperatur auf —5° stieg, von da bis —15° nahm sie langsam zu und wurde zwischen —15 und —7° stürmisch. Dieselbe Schwefelsäure wirkt auf Soda von —85 bis —56° gar nicht, von —56 bis —30° langsam, bei —23° stürmisch ein. Dieselbe auf 115° abgekühlte flüssig gebliebene Schwefelsäure gab mit einer alkoh., auf —138° abgekühlten Lsg. von Bariumchlorid keinen Nd., bis die Temperatur des Gemisches auf —70° stieg. Eine 33%ige, auf —130° abgekühlte und flüssig gebliebene HCl gab mit einer alkoh. Lsg. von Silbernitrat bei —125° keinen Nd., und erst von —109° an trat eine allmählich zunehmende Trübung ein. Wurde die auf —140° abgekühlte flüssige H_2SO_4 mit einer gleich kalten alkoh. Lsg. von blauem Lackmus vermischt, so blieb die mit einem abgekühlten Glasstab gerührte Mischung blau, wurde erst bei —110° violett und bei —105° rot. Wurde ein Glasstab von Zimmertemperatur in die auf —120° abgekühlte blaue Lsg. getaucht, so bildete sich um denselben eine 2—3 mm dicke rotgefärbte Schicht. Ein gleiches Verhalten zeigte HCl gegen blaue Lackmustinktur, bis die Temperatur auf —115° stieg, dann trat violette, bei —110° lebhaft rote Färbung auf. Alkoh. Kalilauge mit alkoh. Phenolphtaleïnlsg. bei —145° gemischt, zeigte keine Rötung, bis die Temperatur auf —100 bis —90° gestiegen war. Metallisches Natrium bleibt in einem auf —80° abgekühlten Gemisch von 84 Gewichtsteilen A. und 16 Gewichtsteilen W. vollständig blank und fängt erst bei —48° an, Wasserstoff zu entwickeln. Kalium reagiert schon bei —68°, nicht aber bei —80 bis 70° mit dem wasserhaltigen A. Rauchende HNO_3 trat mit A. bei —80° nicht in Rk., sondern erst bei —70 bis

60°. — Zwischen —155° und —125° konnten also keine Rkk. irgend welcher Körper beobachtet werden. Bei allen Rkk. waren zwei Phasen zu unterscheiden, die der langsamen Einw., während welcher äufsere Arbeit (meist durch Wärmestrahlung oder durch Funken) zugeführt werden mufs, und die Phase der Rk. durch die ganze M.

Die chemische Synthese läfst sich durch die rationelle Anwendung niedriger Temperaturen mehr unabhängig machen von ungewollten Nebenreaktionen, als dies bisher der Fall ist. *Toluol* giebt unter der Einw. von HNO_3 o- und p-Nitrotoluol, F. 222° und 237°. Es ist wahrscheinlich, dafs die eine von diesen Verbb. sich unter Entbindung der gröfseren Wärmemenge bei dem Gesamtprozefs, die andere aber unter Aufwand der geringeren Arbeit für den endothermen Teil der Rk. vollzieht. Letztere Verb. wird sich bei niedriger Temperatur vorzugsweise bilden. Bei + 30 bis + 35° erhält man bei der Rk. 60% o- und 40% *p-Nitrotoluol*, bei —50 bis —55° aber 85% o- und 15% p-Nitrotoluol. *Naphtalin* giebt mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur α-Nitronaphtalin. Fügt man aber zu einem auf —55° abgekühlten Gemisch von konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 unter beständiger Abkühlung allmählich Naphtalin, so erhält man statt 100% nur 20% *α-Nitronaphtalin*, F. 61°, 28% *α-Dinitronaphtalin*, 40% *γ-Dinitronaphtalin*, F. 144° und 12% unverändertes Naphtalin. Bei 0° reagierte HNO_3, D. 1,34, mit *Phenol* sofort unter Bildung von o- und p-Nitrophenol. Auch bei —45 bis —50° findet die Rk. noch sofort durch die ganze M. statt. Bei —55 bis —60° aber erfolgt keine Rk., und durch Durchschlagen von Induktionsfunken kann man eine Rk. sich an einigen Stellen vollziehen lassen, ohne dafs sie sich durch die ganze M. verbreitet. Während bei gewöhnlicher Temperatur aus 80 g HNO_3 und 40 g Phenol 3 g p-Nitrophenol gewonnen wurden, entstanden unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen 15 g *p-Nitrophenol*. Sowohl bei gewöhnlicher als bei der niedrigsten Temperatur erhielt der Vf. aufser dem o- und p- auch *m-Nitrophenol*. — Es ist eine sehr eingehende Unters. des Einflusses niedriger Temperaturen auf die verschiedensten Rkk. nötig und ausreichend, um zu dem Endziele der synthetischen Chemie zu gelangen, dafs alle Rkk. nur in der gewünschten und vorausgesehenen Richtung verlaufen. (AGen. **28**. 397—409. 517—28 und **29**. 5—27.) BODLÄNDER.

E. Maumené, *Allgemeine Theorie der chemischen Wirkungen*. Nach den theoretischen Anschauungen RAOULT PICTET's (s. vorst. Ref.) lassen sich alle physikalischen und chemischen Erscheinungen aus dem Konflikte zweier Anziehungskräfte erklären: der Anziehung von Materie zu Materie und der Anziehung von Materie zum Äther. Vf. erinnert nun daran, dafs der Gedanke, der Gravitation eine grofse Rolle bei den chemischen Rkk. zuzuschreiben, die wesentliche Base seiner eigenen allgemeinen Theorie ist, die er 1864 aufgestellt u. seitdem vertreten hat. Die Gedanken RAOULT PICTET's sind daher eine Bestätigung für die Lehrsätze des Vfs. (BPar. [3.] **9**. 51 bis 52. 20/1.) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

Filippo Zecchini, *Brechungsvermögen des Phosphors*. Das atomistische Brechungsvermögen des Phosphors ändert sich mit den Elementen, mit denen er verbunden ist, wenn der Verbindungstypus derselbe bleibt. So steigt das Brechungsvermögen vom Chlorid bis zum Jodid. Während man im Trichlorid für die atomistische Brechung des Elementes die Werte 14,89 (n), 8,32 (n^2) hat, findet man im Bromid 20,01 (n), 9,72 (n^2) und im Dijodid (24,12 (n), 9,92 (n^2). Die Thatsache findet ihre Analogie in der Beobachtung von NASINI u. COSTA (**91**. I. 53), dafs bei den Sulfinverbindungen das gröfste Brechungsvermögen bei dem Jodid, das kleinste bei dem Chlorid zu finden ist. In dem Phosphorwasserstoff, PH_3, hat man geringere Werte,

als in den Halogenverbb. von demselben Typus. Auch der Schwefelwasserstoff verhält sich in ähnlicher Weise. Das molekulare Brechungsvermögen des Teträthylphosphinjodis ist höher, als die Summe von dem des Triäthylphosphins u. des Jodäthyls, eine Thatsache, die ebenfalls an gewissen Beobachtungen NASINI's u. COSTA's an Sulfinverbb. ihr Seitenstück findet. In manchen Fällen hat die Änderung der Verbindungsform keinen deutlich wahrnehmbaren Einfluſs auf die Brechung, die besten Beispiele hierfür sind Phosphorpenta- und -trichlorid. Das zu dem Verbindungstypus des Pentachlorids gehörende Oxychlorid hat ein kleines Brechungsvermögen so daſs man für den P einen Wert findet, der ca. die Hälfte von dem in den Chloriden und noch etwas weniger, als das gegenüber dem P im freien Zustande ausmacht. (RAL. [5.] **1**. II. 433—41. [18/12.* 92.].) SACHSSE.

J. Mijers, *Über die Formel des Chlorkalks.* Vf. weist die Kritik LUNGE's (S. 382) über seine frühere Abhandlung (**92**. II. 702) zurück. Die Nichtidentität von LUNGE's Verbindung und Chlorkalk habe er besonders aus der Verschiedenheit der Dissociationsprodd. geschlossen. Daſs im Chlorkalk das überschüssige $Ca(OH)_2$, welches doch bekanntlich weiter kein Chlor aufzunehmen vermag, bei dem Dissociationsversuche dem entbundenen Chlor die Wiederaufnahme erleichtern soll, hält er für unwahrscheinlich. Eine weitere Stütze für seine Formel glaubt Vf. darin zu finden, daſs der Chlorkalk das Wasser schon bei 180° entläſst, Kalkhydrat aber erst bei 290°—Rotglut. Unter Annahme der Vierwertigkeit des Calciums schreibt er dem Chlorkalk die Formel $Cl_2Ca(OH)_2$ zu. (ZAnorg. **3**. 186—92.) MUHLERT.

K. Hofmann und **G. Krüss**, *Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden.* Bekanntlich vermag poröse Kohle aus Salzlsgg. schwach basischer Oxyde Hydroxyd teilweise an ihrer Oberfläche niederzuschlagen unter gleichzeitiger Abspaltung von S. Diese Eigenschaft kann zur Trennung seltener Erden benutzt werden, am besten, wenn es sich darum handelt, aus schon ziemlich reinem Material die letzten Spuren einer fremden Erde zu entfernen. Aus Yttriamaterial von $R^{III} = 93{,}03$ wurde durch einmaliges Behandeln der neutralen Chloridlsg. mit Kohle eine Erde von $R^{III} = 96$ gewonnen. — Die Kohle muſs natürlich frei von phosphors. Kalk sein, und man bereitet sich dieselbe daher am besten durch Erhitzen von Zucker mit dem halben Gewicht Pottasche auf 600° unter Luftabschluſs. (ZAnorg. **3**. 89—91.) MUHLERT.

G. Krüss und **A. Loose**, *Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat.* Neutrale Salzlsgg. der Gadoliniterden verhalten sich in eigentümlicher Weise gegen neutr. Kaliumchromat. Es werden nämlich durch dasselbe zuerst vorzüglich Didym und Erbium gefällt, also die stark und schwach basischen Erden zusammen, und zwar Di vorherrschend bei kalter Fällung, Er bei heiſser Fällung. Das Äquivalentgewicht der kalt gefällten Erden war stets gröſser, als der warm gefällten, in letzteren also die gröſsere Menge des Yttriums enthalten. Durch einige Male wiederholte Kaltfällung ist es möglich, aus Gemischen rasch ziemlich reines Didymoxyd zu gewinnen. Durch fraktionierte Fällung in der Kälte wurden aus einem ungefähr gleiche Moleküle Er, Di, Y enthaltenden Materiale die erste und zweite Fraktion mit $R^{III} = 146$, die dritte mit $R^{III} = 138{,}3$, die vierte mit $R^{III} = 126{,}2$ erhalten. (ZAnorg. **3**. 92—107.) MUHLERT.

G. Krüss, *Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin und gegen salzsaures Anilin.* Um besonders aus Gemischen der weniger ausgeprägte Eigenschaften besitzenden Erbin-Ytterbinerden basischere von schwächer basischen Erden zu trennen, eignet sich vorzüglich das Anilin, und zwar fällt Vf. entweder die Lsgg. der neutralen Chloride in 50%igem A. mit einer Lsg. von Anilin in 50%igem A. unter halbstündigem Erwärmen auf ca. 90°. Man setzt stets hinreichend Anilin zu, um alle HCl der Chloride zu binden. Vorher muſs sorgfältig alle freie HCl entfernt werden, am besten, indem man die Chloride bis zum Schmelzen und wieder beginnenden Erstarren erhitzt. Es

muſs in ziemlich starker Verdünnung (ca. 20 g im l) gearbeitet werden. Eine andere Trennungsmethode besteht darin, die gefällten Hydroxyde mit HCl-Anilin zu behandeln. Auch die nach der ersten Methode erzielte Wirkung beruht nicht darauf, daſs Anilin stärker basisch ist als ein Teil der Erden, sondern, daſs sich ein Gleichgewichtszustand bildet zwischen Hydroxyd und salzs. Anilin einerseits und Anilin und Erdchlorid andererseits. Daher kann man auch umgekehrt gefällte Erdhydroxyde durch HCl-Anilin teilweise in Lsg. bringen. Zur Vereinfachung verfährt man am besten so, daſs man von vornherein freie Salzs. in der Erdchloridlsg. läſst, dann etwa ebensoviel Anilin, als Erde sich in Lsg. befindet, zusetzt und durch entsprechenden NH_3-Zusatz die gewünschte Menge Erde ausfällt, nach $1^1/_2$ Stunden auf ca. 80° erwärmt und filtriert. Die Methode ist allen bisher bekannten Trennungsverfahren überlegen. (ZAnorg. **3**. 108—14. Lab. d. Akad. d. Wissensch. München.) MUHLERT.

H. Lescoeur, *Reinigung arsenhaltigen Zinks.* Zur Reinigung des Zinks von Arsenik, Schwefel, manchmal auch von Antimon u. Phosphor werden drei Methoden empfohlen. Man schm. das Zink mit Salpeter, man behandelt es mit Chlorammonium oder drittens mit Chlormagnesium. Zur Prüfung des Zinks kann man den MARSH'schen Apparat anwenden, womit man Arsenik u. Antimon entdeckt, während Schwefel u. Phosphor der Nachweisung entgehen. Aus diesem Grunde ist die Rk. mit Silbernitrat vorzuziehen. Man bringt ungefähr 1 g des Metalls mit ungefähr 10 ccm verd. HCl, D. 1,036, zusammen und bedeckt die Mündung des Gefäſses mit Fliefspapier, das mit einem Tropfen einer konz. Silbernitratlsg. befeuchtet ist. Wenn das Papier nach einiger Zeit sich nicht dunkel färbt, so ist die Abwesenheit der oben genannten Elemente bewiesen. Nach diesem Verf. kann man nachweisen, daſs durch vereinzelte Anwendung der erwähnten Methoden das Zink nicht vollständig gereinigt werden kann. Man muſs das vorher mit Chlorammonium behandelte Metall mit Salpeter schm. und nachher die Behandlung mit Chlorammonium wiederholen, um ein Zink zu erhalten, das keine Spur As, Sb, S oder P noch enthält. Wenn man das Chlorammonium in das geschmolzene Zink wirft, so erfolgt ein unangenehmes Umherspritzen. Chlormagnesium ist andererseits schwer darzustellen und aufzubewahren. Statt dieser Chloride kann man vorteilhaft Zinkchlorid anwenden, das nach der Gleichung:

$$3ZnCl_2 + 2As = 2AsCl_3 + 3Zn$$

wirkt. (Cr. **116**. 58—60. [9/1.*].) SACHSSE.

Rich. Lorenz u. **Fr. Heusler**, *Über die Flüchtigkeit des Mangans bei hohen Temperaturen.* Vff. haben untersucht, ob die Flüchtigkeit des Mn bei höheren Temperaturen, welche man bei Hochöfen und beim Gieſsen von Ferromangan zu beobachten Gelegenheit hat, der Mitwirkung von CO zuzuschreiben sei, indem sich Mangankohlenoxyd bildete. Bei niederer Temperatur konnte in Übereinstimmung mit GUNTZ (**92**. I. 374; **92**. II. 35) diese Verb. nicht erhalten werden, auch nicht bei Weiſsglut, weder durch Einw. von CO, noch von CO_2 auf kohlenstoffhaltiges Mangan. Dagegen fand sich in dem Porzellanrohr im Bereiche des Schiffchens, welches das Mn enthielt, ein schwarzer Mn-haltiger Anflug. Dieselbe Erscheinung zeigte sich beim Glühen im H- u. N-Strome. Es ist also das Mangan an sich bei einer wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur flüchtig. (ZAnorg. **3**. 225—29. Univ.-Lab. Göttingen.) MUHLERT.

Hans von Helmolt, *Über einige Doppelfluoride.* Vf. hat eine Reihe, zum Teil neuer Doppelsalze von NH_4F mit Metallfluoriden auf die Weise dargestellt, daſs er auf heiſse NH_4F-Lsg. die betreffenden Metallhydroxyde einwirken lieſs. Es entweicht NH_3, und das entstandene Metallfluorid vereinigt sich mit dem vorhandenen NH_4F zu einem Doppelsalze. Erhalten wurden so:

1. $Fe_2F_6.6NH_4F$.
2. $Cr_2F_6.6NH_4F$.
3. $CoF_2.2NH_4F.2H_2O$.
4. $NiF_2.2NH_4F.2H_2O$.
5. $Al_2F_6.6NH_4F$.
6. $BeF_2.2NH_4F$.
7. $CuF_2.2NH_4F.2H_2O$.
8. $ZnF_2.2NH_4F.2H_2O$.
9. $CdF_2.NH_4F.2H_2O$.
10. $SbF_3.2NH_4F$.
11. $BiF_3.NH_4F$.

1. Entsteht bei Eintragen von frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ in heiſse NH_4F-Lsg. als gelbbrauner, feinkrystallinischer Nd. — 2. Dunkelgrüner Nd. — 3. Rosenrotes, sehr fein krystallinisches Pulver, bestehend aus vierseitigen Täfelchen mit zugeschärften Kanten, anscheinend dem tetragonalen System angehörend. In W. ll. — 4. Feines hellgelbes Pulver, isomorph mit dem Co-Salz. — 5. Gallertartiger Nd. Bei der Analyse kann die Thonerde nicht durch NH_3 gefällt werden, offenbar weil dieselbe sich in der NH_4F-Lsg. wieder zu dem Doppelsalze löst. Man muſs daher erst mit H_2SO_4 abrauchen. — 6. Kleine farblose Nadeln und Prismen. Verhält sich gegen NH_3 wie das Al-Salz. — 7. $Cu(OH)_2$ wird in die NH_4F-Lsg. so lange eingetragen, als es sich löst, dann langsam eingedampft und in der Kälte auskrystallisieren lassen. Schwach bläuliches, krystallinisches Pulver. — 8. Farbloses, stark glänzendes Krystallpulver. Swl. in W. — 9. $Cd(OH)_2$ löst sich in NH_4F nur wenig; es muſs die erhaltene Lsg. stark eingeengt werden, ehe das Doppelsalz ausfällt. Hartes, weiſses Krystallpulver. — 10. Krystallblättchen, sll. in W. — 11. Weiſse, u. Mk. prismatische Krystalle. Fast unl. in W.

Ferner hat Vf. auf einem anderen Wege noch folgende Doppelsalze erhalten. — $CuF_2.KF$. Kupfercarbonat wurde in HF eingetragen, solange als noch völlige Lsg. erfolgte, dann K_2CO_3 unter Umrühren zugefügt, solange die Lsg. noch schwach sauer blieb. Ein weiſser krystall. Nd. entsteht, indem die Lsg. sich entfärbt. Erdiges, amorphes Pulver, swl. in W. Die Reinigung erfolgte durch Auswaschen mit verd. A. — Ebenso wurden erhalten: $CuF_2.RbF$ und $CuF_2.NH_4F$ als weiſsblaue Ndd. (ZAnorg. **3**. 115—52. Lab. techn. Hochsch. Charlottenburg.) MUHLERT.

M. Vèzes, *Saures Kaliumplatonitrit.* Eine schwach angesäuerte Lsg. von K-Platonitrit giebt von einer gewissen Konzentration an eine krystallinische, dunkelrot aussehende Kruste, deren Zusammensetzung mit der Formel $Pt_2O(NO_2)_6K_2H_4.3H_2O$ übereinstimmt. Vf. nennt die Verb. saures *Kaliumtriplatohexanitrit.* (Cr. **116**. 99—102. [16/1.*].) SACHSSE.

Hermann Moraht und **Carl Wischin**, *Beiträge zur Kenntnis des Osmiums* Vff. haben mit reinem Osmiummaterial einige einfache Os-Verbb. von neuem untersucht.

1. *Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Osmiums.* Die Lsg. des osmiumsauren Kali sollte sich im direkten Sonnenlicht zersetzen, nach EICHLER (Bull. soc. des natur. Moscou **1**. 152) unter Abscheidung der Verb. $K_2O.3OsO_2$, nach FRÉMY (An. [3.] **12**. 516) der Verb. $OsO_2.2H_2O$. Bei reinem osmiums. Kali tritt nun die Erscheinung auch nach mehreren Tagen nur spurenweise auf, rascher dagegen beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Um die Bildung von Überosmiums. zu verhüten, setzten Vff. etwas A. zu und leiteten einen Strom von H_2 hindurch. Der sehr feine, schwarze Osmiumnd. konnte filtrierbar gemacht werden, entweder durch Zusatz von NaCl oder durch Benetzen des Filters mit verd. Essigs. Der Nd. wurde ausgewaschen, bis derselbe auch vor dem Spektroskop kein Kalium mehr zeigte, was erst nach 3 Tagen der Fall war. Die Substanz erwies sich als Osmiumsäure, H_2OsO_4. Zur Analyse wurde die Subst. im H_2-Strom zersetzt, da sich aber auch dann noch etwas Überosmiums. verflüchtigte, wurden dem die Subst. enthaltenden Schiffchen gewogene Röhrchen mit Cu-Spänen vorgelegt und zum Glühen erhitzt. Zur Bestimmung des chemisch gebundenen W. wurde die Subst. im CO-Strom erhitzt. Die Osmiums. ist ein ruſsschwarzes Pulver, riecht an der Luft stark nach Überosmiums.,

in welche sie auch durch Salpeters. und langsamer durch Königswasser übergeführt wird. Sie ist auch in trockenem Zustande sehr reaktionsfähig. Beim Überleiten von H_2S tritt Erglühen ein, Wasser entweicht, und freier S scheidet sich ab, u. es entsteht ein braunes Oxysulfid von der Zus $(OsSO)_2H_2O$. Dafs die Verb. trotz der hohen Temperatur, bei der sie sich bildet, W. enthält, deutet auf OH- o. SH-Gruppen. Sie besitzt auch ausgesprochen saure Eigenschaften und entwickelt bei Behandlung mit Soda und Jodäthyl Merkaptangeruch. Vielleicht hat sie die Konstitution: HS—Os—O—Os—SH
O O . Wird der Körper im trockenen H_2S-Strom erwärmt, so bildet sich unter Erglühen die Verb. OsS_2.

2. *Halogen- u. Oxyhalogenverbindungen des Osmiums.* Die oben beschriebene Osmiums., H_2OsO_4, löst sich bei längerem Kochen in ziemlich konz. HCl allmählich mit tief olivengrüner Farbe auf unter deutlicher Cl_2-Entw. Beim Konzentrieren auf dem Wasserbade tritt Zers. ein, läfst man dagegen im Vakuum neben Ätzkali verdunsten, so bleibt eine olivengrüne, in ganz trockenem Zustande mennigrote Salzmasse zurück von der empirischen Zus. $Os_2Cl_7.7H_2O$. Dieselbe ist ein Gemisch von $OsCl_4$ u. $OsCl_5$. Durch Versetzen der alkoh. Lsg. mit KCl erhielt man das Doppelsalz K_2OsCl_6, aus dem Filtrat das Salz $OsCl_3 + 3H_2O$. — Durch gleiche Behandlung der Osmiums. mit HBr wurden dunkelrotbraune, sehr zerfliefsliche, prismatische Krystalle erhalten von der Zus. $Os_2Br_6.6H_2O$. Eine Trennung dieses Gemisches in seine Bestandteile gelang nicht. Auf trockenem Wege konnten weder aus Osmium, noch aus Osmiumsäure Bromide erhalten werden. Dasselbe gilt auch von den Jodverbb. Auch diese konnten dagegen aus H_2OsO_4 und konz. HJ wie oben erhalten werden. Es entstand hier ein einheitliches Salz von der Zus. OsJ_4, welches deutliche Rhomboeder von violettschwarzer Farbe und starkem Metallglanz bildet. Wässerige Blausäure ist ohne Einw. auf Osmiumsäure; Flufssäure erzeugt unl. Oxyfluoride.

Es ergiebt sich aus diesen Unterss., dafs die Verb. H_2OsO_4 noch den Charakter einer Säure hat, deren Salze aber durch W. schon zerlegt werden. Die Fähigkeit, mit Halogenwasserstoffsäuren neutrale Salze zu liefern, steigt mit dem Atomgewicht derselben, das Jodid bildet sich am leichtesten, mit HF bilden sich nur Oxyfluoride. Die Beständigkeit der gebildeten Osmiumhaloïde sinkt dagegen mit steigendem Atomgewicht. (ZAnorg. **3**. 153—79; Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. München.)

MUHLERT.

H. L. Wells, *Über die Cäsium- und Kaliumbleihaloïde.* Vf. hat durch Zusammenbringen von Blei- und Alkalihaloiden in wechselndem Verhältnis eine Reihe neuer Doppelsalze gewonnen, gemeinsam mit seinen Schülern **G. F. Campbell**, **P. T. Walden** und **A. P. Wheeler**.

Cäsiumbleichloride, Cs_4PbCl_6. Wird erhalten durch Auflösen von Bleichlorid in einer kalt nahezu gesättigten Lsg. von Cäsiumchlorid. Glänzende, weifse Rhomboeder. — $CsPbCl_3$, durch Anwendung dünnerer CsCl-Lsg. erhalten, kurze, prismatische Krystalle von blafsgelber Farbe. — $CsPb_2Cl_5$, bei weiterer Verdünnung entstehend, bildet dünne, weifse Plättchen, bald von rhombischer Form, bald zu federigen Aggregaten vereinigt. — *Cäsiumbleibromide*, Cs_4PbBr_6. Weifse Rhomboeder, von 1—2 mm Durchmesser. — $CsPbBr_3$. Dimorph. Aus konzentrierteren Lsgg. kleine, hellorange Prismen, aus dünneren Lsgg. weifse, dünne Nadeln. Letztere Modifikation nimmt beim Erhitzen auf 140° die orange Farbe an, ohne ihre äufsere Form zu verändern, u. bleibt auch beim Erkalten orange. — $CsPb_2Br_5$. Kann aus 30—40%igen CsBr-Lsgg. und $PbBr_2$ erhalten werden. Dünne, weifse Plättchen von wechselndem Habitus. — *Cäsiumbleijodid*, $CsPbJ_3$. Nur diese eine Verb. konnte erhalten werden und nur in geringer Ausbeute, da sie auch in heifsen Jodcäsiumlsgg. nur wenig l. ist. Dünne, rechtwinkelige Prismen von gelber Farbe. *Gemischte Doppelsalze*, *Cäsiumbleichloro-*

OF THE

bromide wurden erhalten durch Auflösen von $PbBr_2$ in CsCl-Lsgg. $Cs_4Pb(ClBr)_6$, Rhomboeder. Verhältnis Br : Cl einmal 1 : 3,8, ein anderes Mal 1 : 11,2. — $CsPb(ClBr)_3$, Kleine, gelbe, rechtwinkelige Prismen. Br : Cl = 1 : 12 und 1 : 4,8. $CsPb_2(ClBr)_5$ — Weifse Plättchen. Br : Cl = 1 : 2,8 und 1 : 5.

Kaliumbleichloride. $3KPbCl_3.H_2O$. — Grofse, glänzende Prismen. Verliert sein W. erst bei etwa 200°. — KPb_2Cl_5. Weifse Prismen, von dem vorigen jedoch verschieden. — *Kaliumbleibromide.* $K_2PbBr_4.H_2O$. Glänzende Prismen. Verliert sein W. teilweise schon über H_2SO_4, leicht und vollständig bei 200°. — $3KPbBr_3.H_2O$. Glänzende, rautenförmige, farblose Krystalle. Das W. wird bei 100° langsam abgegeben. — $KPbBr_3.H_2O$. Wurde erhalten, indem man die Mutterlauge des vorigen Salzes in den Eisschrank stellte. Giebt über H_2SO_4 ca. $^2/_3$ des W. ab. Prismatische Krystalle. KPb_2Br_5. Quadratische Plättchen von 4—5 mm Durchmesser. Wird bei Tageslicht schnell blafsgrün, an der Sonne schmutzig-braun. — *Kaliumbleijodid.* $KPbJ_3.2H_2O$. Dünne, blafsgelbe Nadeln. Verliert im Exsikkator W. (Sil. [3] **6**, 121—34; ZAnorg. **3**. 195—210. Sheffield. Sc. Sch. New-Haven. Okt. 1892.) Muhlert.

Dioscoride Vitali, *Einwirkung von Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff auf Silbernitrat.* Nach Lassaigne ist die Rk. bei Einw. von Arsenwasserstoff auf Silbernitrat die folgende:

$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 6H_2O = 12HNO_3 + 6Ag_2 + 2AsO_3H_3.$$

Diese Gleichung stellt aber nur den Endzustand dar, denn zunächst bildet sich beim Einleiten von AsH_3 in konz. Silberlsg. kein schwarzer Nd. von fein verteiltem Silber, sondern ein gelber Nd. von der Zus. $AsAg_3 + 3AgNO_3$, dessen Bildung nach folgenden beiden Gleichungen zu erklären ist:

$$2AsH_3 + 6AgNO_3 = 2AsAg_3 + 6HNO_3,$$
$$2AsAg_3 + 6AgNO_3 = 2(AsAg_3 + 3AgNO_3).$$

Die Verb. $AsAg_3.3AgNO_3$ zerfällt dann im Sinne der Gleichung:

$$2(AsAg_3.3AgNO_3) + 6H_2O = 2AsO_3H_3 + 6HNO_3 + 6Ag_2,$$

so dafs jedenfalls auf 2 Mol. Arsenwasserstoff 12 Mol. Salpetersäure und 12 Atome Silber kommen. Gegen die Möglichkeit dieses chemischen Vorganges hat sich neuerdings Marchlewsky (**91**. II. 414) ausgesprochen, mit der Begründung, dafs Silber sogar in ganz verd. Salpetersäure l. sei, folglich bei der fraglichen Rk. nicht bestehen könne. Vf. hat sich mit der Unters. dieser Rk. beschäftigt, wobei zunächst die Vorfrage zu erledigen war, ob der gleichzeitig mit dem Arsenwasserstoff entwickelte Wasserstoff nicht seinerseits bei Einw. auf das Silbernitrat ebenfalls Silber ausscheide, wie Russel (**74**. 447) angegeben. Vf. hat indes gefunden, dafs ganz reiner H ohne jede Einw. auf Silberlsg. ist, so dafs die Silberabscheidung bei Einleitung von AsH_3 nur auf Rechnung dieses Gases zu setzen ist. Um nun die Richtigkeit der Gleichung von Lassaigne nachzuweisen, hat Vf. die Menge der dabei gebildeten Salpetersäure durch Titrieren bestimmt (wobei die gleichzeitig vorhandene arsenige Säure kein Hindernis bildet). Das Resultat dieser Bestimmungen entsprach der Theorie, woraus die Richtigkeit der Lassaigne'schen Gleichung folgt und sich ergiebt, dafs keine salpetrige Säure entstanden, u. kein Silber gelöst ist. Aufserdem ergiebt sich daraus die Möglichkeit, durch eine einfache acidimetrische Bestimmung die Arsenmenge zu bestimmen, nachdem man dieselbe in Arsenwasserstoff umgewandelt hat. Auch die Bestimmung des abgeschiedenen Silbers und der arsenigen Säure war mit der Theorie im Einklange, und die von Marchlewski ausgesprochenen Bedenken sind daher grundlos.

Die Einw. von Antimonwasserstoff auf Silbernitrat wird gewöhnlich nach

$$2SbH_3 + 6AgNO_3 = 2SbAg_3 + 6HNO_3$$

ausgedrückt. Die ähnlichen Erscheinungen, die wie bei Einw. von AsH_3 auch hier auftreten, namentlich das anfängliche Auftreten eines gelben, später schwarz werdenden Nd. liefsen Vf. einen ähnlichen Vorgang vermuten, der sich nach folgenden Gleichungen vollziehen würde:

$$2SbH_3 + 12AgNO_3 = 2(SbAg_3.3AgNO_3) + 6HNO_3,$$
$$2(SbAg_3.3AgNO_3) + 6H_2O = 2SbO_3H_3 + 6Ag_2.$$

Da die antimonige Säure nicht l. ist, so würde sie mit dem feinverteilten Silber niederfallen u. durch dessen schwarze Farbe verdeckt werden. Einen ersten Beweis, dafs sich das Sb im Nd. als SbO_3H_3 findet, sieht Vf. darin, dafs sich das Sb durch HCl aus dem schwarzen Nd. durch HCl ohne H-Entwicklung l. läfst, was nicht der Fall sein würde, wenn derselbe nach der gewöhnlichen Auffassung $SbAg_3$, wohl aber, wenn er SbO_3H_3 enthielte. Auch Weinsäure zieht aus dem Nd. alles Sb ohne Gasentwicklung aus. Einen sicheren Beweis für die Richtigkeit von Vfs. Auffassung der Rk. findet man aber durch die Unters. der quantitativen Verhältnisse. Nach der gewöhnlichen Gleichung reagieren 2 Mol. SbH_3 auf 6 Mol. $AgNO_3$, nach den Gleichungen des Vfs. dagegen auf 12 Mol. $AgNO_3$, und mit dem letzten Verhältnisse stehen auch die bei der acidimetrischen Bestimmung gefundenen Mengen von Salpetersäure und antimoniger Säure in Übereinstimmung.

Die Einw. von Phosphorwasserstoff auf Silbernitrat erfolgt, wenn die Silberlsg. konz. ist, nach derselben Gleichung, wie bei dem Arsen- u. Antimonwasserstoff. Es bildet sich zunächst die gelbe Verb.:

$$PH_3 + 6AgNO_3 = 2(PAg_3.3AgNO_3) + 3HNO_3,$$

die indes sehr unbeständig ist und bald dunkel wird. Bei diesen Verss. können Explosionen eintreten, wenn man fast reinen Phosphorwasserstoff in konz. Silberlsg. leitet, weil sich dabei leicht etwas selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff bilden kann. Überhaupt sind hier die Erscheinungen wegen der gröfseren Oxydierbarkeit des Phosphorwasserstoffs nicht so einfach, wie bei den anderen H-Verbb. (Or. **15**. 397—411. Dezember 1892.) SACHSSE.

Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.* Als komplexe anorganische Verbb. bezeichnet Vf. mit OSTWALD im Gegensatz zu Doppelsalzen solche, welche nicht mehr dieselben Rkk. geben wie ihre einzelnen Bestandteile. Eine allgemeine Darstellungsweise derselben ist die Einw. einer Säure auf das Salz einer anderen Säure. Durch das Studium der bei der Bildung eintretenden Umsetzungen gewinnt Vf. weitere Anhaltspunkte zur Beurteilung ihrer Konstitution. Er hat zunächst gemeinsam mit FELIX MACH die Einw. der Molybdänsäure auf die Arsenate des Kaliums und Natriums untersucht. Es wurden erhalten die Verbb.:

1. As_2O_5, $6MoO_3 + 15H_2O$
2. As_2O_5, $18MoO_3 + 28H_2O$
3. Na_2O, As_2O_5, $6MoO_3 + 12H_2O$
4. $3Na_2O$, As_2O_5, $6MoO_3 + 11H_2O$
5. $3Na_2O$, As_2O_5, $18MoO_3 + 24H_2O$
6. K_2O, As_2O_5, $6MoO_3 + 5H_2O$
7. $3K_2O$, As_2O_5, $6MoO_3 + 25H_2O$
8. $3K_2O$, As_2O_5, $18MoO_3 + 26H_2O$
9. $3K_2O$, As_2O_5, $18MoO_3 + 28H_2O$.

Wird die Lsg. von KH_2AsO_4 mit Molybdäns. gekocht, so löst sich dieselbe zuerst leicht zu einer farblosen Fl., später wird die Fl. gelb, und die MoO_3 löst sich immer schwieriger und nur dann vollständig, wenn sie nicht geglüht, sondern nur bei ca. 340° ammoniakfrei gemacht war. Es entstehen so neben einander die Verbb. 6, 8, 9, 2, in disser Reihenfolge durch fraktionierte Krystallisation über Schwefels. erhalten. 6. bildet weifse, stark glänzende, sehr kleine, 8. farblose, hexagonale, 9. gelbe rhomboedrische Krystalle, von PUFAHL (Diss. Leipzig 1888) durch Zusatz von 1 Mol. K_2CO_3 zur wss. Lsg. von 1 Mol. der roten Arsenmolybdäns. (Verb. 2.) erhalten. Bei

Einw. von 6 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. KH_2AsO_4 entsteht glatt die Verb. 6. Bei Einw. von noch weniger MoO_3 entstehen: freie Arsens., weiße, amorphe Verbb. wechselnder Zus. und eine einfachst zusammengesetzte, krystallisierte Verbb.:

$$10.\ K_2O,\ As_2O_5,\ 2MoO_3 + 5H_2O,$$

welche aus dem zur Sirupdicke eingedampften Filtrat der amorphen Verbb. in halbkugelförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln krystallisiert. Die entsprechende Natriumverb. entsteht glatt ohne Nebenprodukte. Bei weiterer Behandlung der Verb. 10. mit MoO_3 entstehen die molybdänsäurereicheren Verbb. Bei Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 2 Mol. Dialkaliarsenate entstehen die Verbb. $3R_2O,\ As_2O_5,\ 6MoO_3$, und bei Einw. der freien SS. auf einander die komplexen SS. mit 6 und 18 Mol. MoO_3, nicht dagegen Verbb. mit niedrigerem oder höherem Gehalt an MoO_3.

Für die Konstitution der Verb. 10. wird die Formel:

$$\begin{matrix} O.MoO_2.OK \\ OAsOH \\ OH \end{matrix}$$

wahrscheinlich. Denn beim Glühen 1. entweicht keine MoO_3, was der Fall sein würde, wenn die Gruppe (MoO_2OH) vorhanden wäre, und andererseits zersetzt sich der Arsensäurerest unter Abgabe von Sauerstoff zu arseniger S., was wiederum nicht der Fall sein würde, wenn er mit Kali verbunden gewesen wäre. Da nun bei der Bildung der Verb. freie Arsens. auftritt, so erscheint wahrscheinlich, daß die MoO_3 sich zuerst mit dem KH_2AsO_4 zu $OAs(OH)_3$ und $HO.Mo_2OK$ umsetzt, und diese beiden sich unter Wasseraustritt zu $OAs(OH)_2(OMo_2OK)$ vereinigen. Gestützt wird diese Annahme noch durch die Thatsache, daß das Resultat dasselbe ist, wenn man MoO_3 auf $2KH_2AsO_4$, als wenn man As_2O_5 auf K_2MoO_4 einwirken läßt. Die unl. Prodd., welche daneben entstehen, scheinen Doppelsalze von sauren Polymolybdaten, welche einer teilweisen Umkehrung der Rk. ihre Entstehung verdanken dürften, mit Kaliumarsenat zu sein. Bei Anwendung von NaH_2AsO_4 erhält man diese Zwischenprodd. nicht, da dieselben löslich sind und durch ihre Ausscheidung den normalen Reaktionsverlauf nicht stören. Bei Anwendung von KH_2AsO_4 kann die Ausscheidung vermieden werden, wenn man noch Arsens. zufügt, worin dieselben sich lösen. Es entsteht dann glatt die Verb. 10., während die überschüssige As_2O_5 in der Mutterlauge sich findet. Eine dem Salze entsprechende Arsenmonomolybdänsäure läßt sich nicht isolieren.

Dies trifft dagegen zu bei den Verbb. mit 6 Mol. MoO_3. Da die Monoalkalisalze dieser Reihe dasselbe Verhalten beim Erhitzen zeigen, wie die Verb. 10., so dürfte ihnen die Formel:

$$\begin{matrix} O.Mo_2.O.Mo_2.O.Mo_2OR \\ OAsOH \\ OH \end{matrix}$$

zukommen. Für die freie Säure treffen die Merkmale einer komplexen Verb. aber nicht zu, und betrachtet daher Vf. die Salze nicht eigentlich als neutralisierte Säure, sondern als kondensiert aus Alkalitrimolybdat und Arsensäure. Die Verbb. der Zus. $3R_2O,\ As_2O_5,\ 6MoO_3$ würden dementsprechend entstanden zu denken sein aus Arsens. u. 3 Mol. Hydromonomolybdat:

$$\begin{matrix} O|H & HO|MoO_2.OR \\ OAsO|H & + HO|MoO_2.OR \\ O|H & HO|MoO_2.OR \end{matrix} = \begin{matrix} O.MoO_2.OR \\ OAsO.MoO_2.OR. \\ O.MoO_2.OR \end{matrix}$$

Die Körper der Reihe $As_2O_5,\ 18MoO_3$ würden entstanden zu denken sein aus Arsens. und 3 Mol. Hydrotrimolybdat und entsprechend der Formel:

$$\begin{matrix} O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OR \\ OAsO.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OR \\ O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OR \end{matrix}$$

und die bekannten gelben Ammon- und Kaliverbb. der Formel $3R_2O$, As_2O_5, $24MoO_3$ als:

$$OAs.[O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.OR]_4$$

aufzufassen sein. Auch hier hätte man es nicht mit Salzen einer „komplexen" Säure zu thun, sondern mit kondensierten Verbb.

Schliefslich bemerkt Vf., dafs er mit einer Unters. der sog. „Phosphormolybdänsäuren" und deren „Salze" beschäftigt ist, und stellt darüber eine weitere Mitteilung in Aussicht. (ZAnorg. **2**. 314—401. 18/1. [7/9. 92.] Wissensch. Chem. Lab. Berlin.) MUHLERT.

F. Kehrmann, *Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren IV.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. wahrt sich gegenüber der Schlufsbemerkung von FRIEDHEIM (s. d. vorst. Ref.) sein Arbeitsgebiet und nimmt für sich die Priorität der von diesem aufgestellten Theorie über die Konstitution der Phosphormolybdänsäure, sowie der komplexen Säuren in Anspruch. (ZAnorg. **3**. 76—77.) MUHLERT.

Organische Chemie.

L. Maquenne, *Darstellung des Acetylens.* (An. [6.] **28**. 257—70. — C. **92**. II. 964.) ARENDT.

L. Maquenne, *Der Heptin des Perseits.* (An. [6.] **28**. 270—88. — C. **92**. I. 924.) ARENDT.

A. Besson, *Zersetzung von Chloroform bei Gegenwart von Jod.* In der Rotglut wird Chlf. unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, zers., bei niederer Temperatur ist die Zers. viel schwächer. Sie wird aber durch Jod günstig beeinflufst, wovon man sich überzeugen kann, wenn man einmal Chloroform für sich, das andere Mal dasselbe mit Jodzusatz auf 250—275° im geschlossenen Rohre erhitzt. Die jodhaltigen Röhren sind mit Kohle bedeckt und lassen beim Öffnen etwas HCl mit einem chlorkohlenstoffhaltigen Gase vermischt entweichen. Um indes dieselbe Zers. in gröfserem Mafsstabe hervorzubringen, leitet man Chloroformdämpfe, die 1% Jod enthalten, über Bimsstein, der in einer Röhre bis zur beginnenden Rotglut erhitzt worden ist. Nach öfterer Wiederholung dieser Operation lassen sich aus dem Prod. folgende Substanzen isolieren: C_2Cl_4 35%, C_2Cl_6 20%, CCl_4 15%, C_6Cl_6 10%, C_4Cl_6 8%. Der Rest besteht aus verschiedenen Substanzen, unter denen jodhaltige Verbb. und etwas C_2HCl_5 vorhanden ist. (Cr. **116**. 102 bis 103. [16/1.*].) SACHSSE.

E. Schulze und **A. Likiernik**, *Die Konstitution des Leucins.* (Z. **17**. 513—35. 17/1. — C. **91**. I. 820.) SACHSSE.

G. De Chalmot, *Lösliche Pentosen in den Pflanzen.* Wenn die Pentosane, deren weite Verbreitung in den Pflanzen durch TOLLENS nachgewiesen ist, sich aus primär entstandenen Pentosen bilden, müssen letztere in den Blättern aufgefunden werden können. Es gelang, durch Digestion von Blättern verschiedener Pflanzen mit W., Auspressen, Fällen mit Bleiacetat, Filtration und Erhitzung des Filtrats mit HCl Furfurolreaktion in allen Fällen zu erhalten. Furfurol entsteht vornehmlich aus Pentosen, doch schien es auch möglich, dafs die löslichen Hexosen, die bei Erhitzung mit HCl geringe Mengen Furfurol geben, die Ursache der Furfurolrk. sind. Um dies aufzuklären, wurde eine kolorimetrische Methode der Bestimmung des Furfurols durch Versetzen der Lsg. in Essigsäure mit Anilinacetat auf ihre Genauigkeit geprüft, und es wurde dabei befriedigende Übereinstimmung der angewandten und gefundenen Mengen Furfurol erhalten. Beim Erhitzen von Rohrzucker mit HCl wurde immer etwas Furfurol erhalten; es gaben aber 0,95 Rohrzucker, resp. 1,0 g Invertzucker

höchstens 0,0012 g Furfurol = 0,2%. Bei der Unters. des wss. Auszuges der Blätter von Bignonia capreolata, Vitis cordifolia, Trifolium pratensis, Solanum Carolinense, Verbascum Thapsus, Trachelospermum difforme und Daucus Carota wurde im Rückstand vom Kochen mit HCl der Invertzucker durch Reduktion von Kupferlsg. bestimmt und eine 0,2% desselben entsprechende Menge von dem kolorimetrisch bestimmten Furfurol des Destillats abgezogen. Immer ergab sich ein Übergewicht des Furfurols über die möglicherweise aus Hexosen gebildete Menge, und bei Berechnung des Überschusses auf Pentose zeigte sich, daſs die Blätter von Bignonia 0,37, Trifolium 0,20, Solanum 0,45, Daucus 0,45, Trachelospermum 0,03 und Verbascum 0,008% Pentose enthielten.

Lösliche Pentosen wurden nicht nur in den Blättern, sondern bei Ailanthus glandulosus, Sassafras officinale und Quercus rubra, auch in der farblosen Rinde junger Sprossen gefunden. Der Saft von Datura Tatula und Phytolacca decandra wurde der Diffusion durch Pergamentpapier unterworfen, und es zeigte sich, daſs die löslichen Pentosen leicht diffundieren. Dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, daſs die in den Blättern enthaltenen Pentosen einfache Zuckerarten der Formel $C_5H_{10}O_5$ und keine komplexen Verbb. sind, und daſs sie in den Blättern primär neben den Hexosen entstehen, in die übrigen Teile der Pflanzen wandern und als unl. Pentosane in ähnlicher Weise wie die Hexosen als Cellulose oder Stärke aufgespeichert werden. Werden die Pentosen in den Blättern durch den Assimilationsprozeſs gebildet und dann weiter transportiert, so ist es wahrscheinlich, daſs die Blätter am Abend mehr Pentosen enthalten, als am Morgen. Verss. mit Quercus lyrata und Quercus prinus ergaben in der That einen gröſseren Gehalt in den am Abend, als in den am Morgen gesammelten Blättern an löslichen Pentosen, doch war der Überschuſs nur gering, u. bei den Blättern von Bignonia u. Platanus konnte kein Unterschied konstatiert werden.

Da alle natürlichen Pentosen nach E. Fischer zur Links-(d-)Reihe der Kohlehydrate, alle natürl. Hexosen zur Rechts-(d-)Reihe gehören, so müſste die Pflanze entweder die Fähigkeit besitzen, die Hexosen, wenn diese allein primär entstehen, in Körper der l-Reihe zu verwandeln, oder es muſs angenommen werden, daſs bei der Assimilierung gleichzeitig Pentosen und Hexosen entstehen. Die letztere Annahme ist durch die vorstehenden Untersuchungen wahrscheinlich gemacht. (AmCh. **15**. 21—38. Januar.) Bodländer.

E. Winterstein, *Die Inversion einiger Kohlehydrate.* Die auf Veranlassung von E. Schulze unternommene Arbeit hat den Zweck, bezüglich der *Stachyose* und *Lupeose* (früher als β-Galaktan bezeichnet) festzustellen: a. welche Säuremengen und welche Kochdauer zur vollständigen Inversion nötig seien, b. wie groſs die dabei entstehenden Glykosemengen seien. Ähnliche Verss. wurden dann auch mit *Raffinose, Holzgummi* und *Cellulose* angestellt. Mit *Stachyose* ergaben sich die günstigsten Resultate nach einstündigem Kochen mit 2%iger HCl. 100 Teile gaben 80,14 Teile Glykose (berechnet als Dextrose). Diese Menge beträgt 74,52 Teile derjenigen Menge, welche der Theorie nach entstehen kann. Bei Anwendung von 2%iger Schwefelsäure und gleicher Kochdauer wurden annähernd die gleichen Resultate erhalten (73,51% der theoretischen Menge). Nach $1^1/_2$stündigem Kochen mit 2%iger HCl hatte sich die Glykosenmenge vermindert, wahrscheinlich weil ein Teil der entstandenen Lävulose beim Kochen wieder zerstört wurde. Die gleichen Ergebnisse wurden auch bei Lupeose erhalten. Das Maximum der Inversion trat bei einstündigem Kochen mit 2%iger HCl ein (78,63% der theoretisch möglichen), nach $1^1/_2$stündigem Kochen trat Verminderung ein. Mit Raffinose wurde nach einstündigem Kochen mit $^1/_5$ Normalsalzsäure die gröſste Menge erhalten, und zwar 86,78% der theoretisch möglichen Menge. Holzgummi lieferte nach einstündigem Kochen mit 2%iger HCl die gröſste Menge

Glykose, und zwar 77,92% der theoretisch möglichen. Baumwollencellulose gab bei zweistündigem Kochen mit verd. Schwefelsäure, die ca. 2 g H_2SO_4 in 100 ccm Fl. enthielt, 92,4% der theoretisch möglichen Glykosemenge. Die Baumwolle war vorher mit 5 g konz. Schwefelsäure angerührt worden und das Gemisch 12 Stunden lang sich selbst überlassen geblieben. Die dünnflüssig gewordene M. wurde dann mit W. verd. vom Ungelösten abfiltriert und dessen Menge bestimmt, das Filtrat wurde so verd., daſs es in 100 ccm 2 g H_2SO_4 enthielt. Die obige Prozentzahl bezieht sich auf Cellulose abzüglich dieses unl. Rückstandes. Lupinenschalencellulose, genau so behandelt wie die Baumwollencellulose, gab 93,81% der theoretisch möglichen Menge. (LVSt. **41**. 375—84. 1/2. Zürich. Agrik.-Chem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

A. Béchamp, *Nichtinversion des Rohrzuckers in wässeriger Lösung.* Vf. zeigt, daſs die Hypothese einer Inversion des Rohrzuckers durch k. W. allein endgiltig aufzugeben sei. Wo dieselbe anscheinend freiwillig eintritt, hat man nach den Mikrozymen oder den Schimmelpilzen, die die Ursache davon sind, zu suchen. (BPar. [3.] **9**. 21—27. 20/1.) SACHSSE.

Guichard, *Polarimetrische Prüfung der Gummiarten.* Vf. teilt folgende Beobachtungen über das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ verschiedener Gummiarten (I) und dasselbe nach Verzuckerung derselben (II) mit:

	I					II
Gatti	−64	−62,4	−49	−45	−58,3	+66,6
Arabisches	−30,8	−29,6	−34,7	−31,9		+62
Bas-du-fleuve	−32,4	−31,8	−37,7			+59
Galam	−13,5	−13,8	−13,1	−23,3		+66
Aden	−33	−39	−30,4	−34,7		+75
Amrad	−28	−27,1	−16,4	− 4,6		+66,3
Mogador	−16	−20	−21,4			+51
Australien	−12,2	−12,9				+65,3
Salabreda	+45,6	+45,0	+45,3	+42,6		+68,6
Barbarie	+50,8	+84,3				+70
Kirschgummi			—			+58,5

Alle Gummiarten gaben mit Orcin die Pentosenreaktion. (BPar. [3.] **9**. 19—20. 10/1.) SACHSSE.

A. Béchamp, *Arabisches Gummi* (vgl. **92**. II. 573). Vf. zeigt, daſs Senegalgummi eine Zymase enthält, die Stärke verflüssigt und verzuckert, deren Wirksamkeit aber bei höherer Temperatur aufhört. Rohrzucker wird durch dieses Ferment nicht invertiert. Gummisäure wirkt auf Stärke bei höherer Temperatur ebenfalls verflüssigend. (BPar. [3.] **9**. 45—51. 20/1.) SACHSSE.

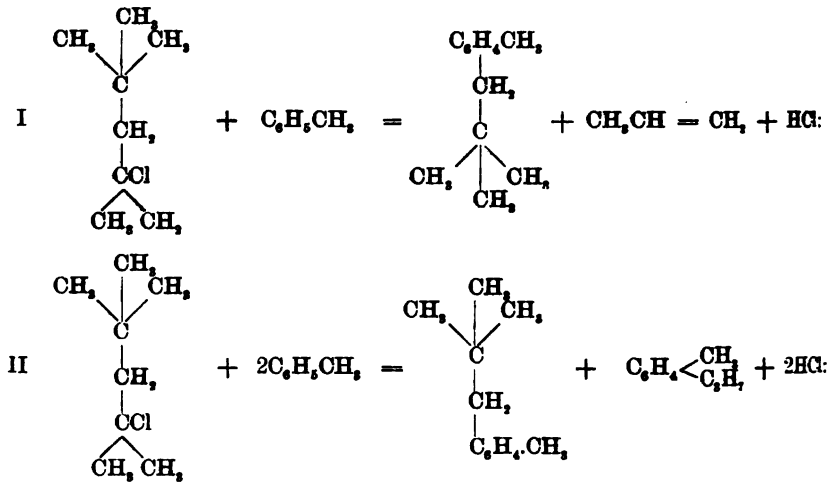
Berthelot und **André**, *Humussubstanzen.* (An. [6.] **25**. 364—403. März 1892. — C. **91**. I. 1030; II. 244; **92**. I. 286.) SACHSSE.

Berthelot u. **André**, *Kalorimetrische Untersuchung der Huminsäure aus Zucker.* (An. [6.] **25**. 403—20. März 1892. — C. **91**. II. 244.) SACHSSE.

Berthelot u. **André**, *Freiwillige Oxydation der Huminsäure und der Ackererde.* (An. [6.] **25**. 420—22. März 1892. — C. **92**. I. 286.) SACHSSE.

E. Nölting, *Ein Beitrag zur Geschichte der künstlichen Moschus.* Am 3/1. 1891 erhielten GUSTAV LINK u. RICHARD AVENARIUS ein englisches Patent, nach welchem durch Einw. von Diisobutylenchlorid auf Toluol bei Ggw. von $AlCl_3$ *Tertiärbutyltolylmethan* entsteht, welch letzteres durch Salpeterschwefelsäure in ein nach Moschus riechendes Trinitroderivat übergeführt wird. Nach der Patentschrift spalten sich die

Verbb. des Isodibutylens mit den Halogenwasserstoffsäuren beim Kochen mit aromatischen KW-stoffen, wie Toluol, m-Xylol, Äthylbenzol etc., bei Ggw. von $FeCl_3$ oder $FeBr_3$ zu einem Teil in Tertiärbutyltolylmethan und polymere Propylene, zu einem anderen in *Isopropyltoluol* und Tertiärbutyltolylmethan, während sich als Nebenprodukt kleine Mengen von *KW-stoffen der Formel* $C_{15}H_{24}$ bilden:



$$\text{III}\quad C_8H_{17}Cl + C_6H_5CH_3 = C_6H_4{<}^{CH_3}_{C_8H_{17}} + HCl.$$

Baur, der Entdecker des künstlichen Moschus, fand bei Wiederholung der Verss. von Link und Avenarius, daſs sich bei der Einw. von Isodibutylenchlorhydrat auf Toluol bei Ggw. von $FeCl_3$ nicht Tertiärbutyltolylmethan (ein Amyltoluol) und Propyltoluol bildet, sondern *Tertiärbutyltoluol*, dasselbe, das aus Toluol und Isobutyl oder Tertiärbutylhaloid entsteht. Vf. gelangte bei der Prüfung des Verfs. von Link und Avenarius zu den nämlichen Resultaten wie Baur.

1. Einwirkung von Isodibutylenchlorhydrat auf Toluol bei Gegenwart von $FeCl_3$. Die Darst. des Isodibutylens geschah nach Butlerow durch Erhitzen von Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3COH$, mit H_2SO_4. Das Isobutylen: $(CH_3)_3C-CH{=}C(CH_3)_2$, wurde mit rauchender HCl in das Chlorid: $(CH_3)_3C-CH_2-CCl(CH_3)_2$ übergeführt und dieses durch Erwärmen mit Toluol und $FeCl_3$ in KW-stoff umgewandelt. Es wurde hauptsächlich *Tertiärbutyltoluol* erhalten, das durch das butyltoluolsulfosaure Ba-Salz und durch das Sulfamid, F. 95—96°, sowie durch seinen K. 185—187° charakterisiert wurde. Aus den Mutterlaugen des Ba-Salzes wurde ein Sulfamid des Butylxylols, F. 141—142°, erhalten. — Aus der Fraktion von F. 185 bis 187° erhielt Vf. ein *Trinitrobutyltoluol*, F. 96°. Aus der Fraktion von 187—190° entstand dasselbe Sulfamid und Nitroderivat. Die Fraktion von 170—180° ergab sich ebenfalls als Butyltoluol, ebenso die Fraktionen von 190—200° u. 200—220°. Die Verb. $(CH_3)_3C-CH_2-CCl(CH_3)_2$ spaltet sich demnach in zweimal $(CH_3)C-$, das sich an Toluol anlagert. — 2. Einwirkung von Isodibutylenchlorhydrat auf Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$. Die Resultate waren dieselben wie unter Nr. 1. — 3. Einwirkung von Isodibutylen auf Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ und $FeCl_3$. Auch hierbei wurde als Hauptprodukt nur Butyltoluol erhalten, das zumal durch das *Sulfanilid*, $C_6H_3.(CH_3)(C_4H_9).SO_2NH(C_6H_5)$, F. 145,5—146,5° charakterisiert wurde. Die Sulfanilide der Butyltoluole: a. aus Toluol, Isobutylbromid und $AlCl_3$; b. aus Toluol, Tertiärbutylchlorid und $AlCl_3$; c. aus Toluol, Isodibutylen

und $FeCl_3$; d. aus Toluol, Isodibutylen und $AlCl_3$ erwiesen sich als identisch. — 4. Einwirkung von Isodibutylenchlorhydrat und von Isodibutylen auf m-Xylol bei Gegenwart von $AlCl_3$. In beiden Fällen resultierte *Tertiärbutyl-m-xylol*, dessen Sulfamid bei 141—142° schmilzt, und dessen Trinitroderivat bei 110° schm. — Isobutylenchlorhydrat wird also bei der Synthese nach Friedel und Craft in zwei Radikale C_4H_9 gespalten, eine Rk., die bisher in der aliphatischen Reihe nur von Baur beim Amyltoluol beobachtet wurde. — 5. *Über Amyltoluole.* Das von Link und Avenarius beschriebene Tertiäramyltoluol, $C_6H_4(CH_3)C(CH_3)_2C_2H_5$, ist bereits von Esser und Gossin 1884 aus aktivem Amylchlorid, $(C_2H_5)(CH_3)CH.CH_2Cl$, ferner aus inaktivem Amylchlorid, $(CH_3)_2CH.CH_2CH_2Cl$, und aus Amylen, $(CH_3)_2C{=}C{<}^{H}_{CH_3}$, erhalten worden. Bei den ersten beiden Synthesen trat die Umlagerung in das tertiäre Derivat ein. Link und Avenarius brachten nur das aus Amylen durch HCl-Anlagerung entstehende tertiäre Amylchlorid, $(CH_3)(C_2H_5)C{<}^{Cl}_{Cl_2}$, in Anwendung. Die vergleichenden Versuche nach Esser und Gossin und nach Link und Avenarius ergaben dasselbe Amyltoluol, dessen Sulfanilid bei 154—155° schm. Avenarius ist ein DRP., betreffend die Darst. von künstlichem Moschus aus Amyltoluol, versagt worden. (ChZ. **17**. 169—71.) Hefelmann.

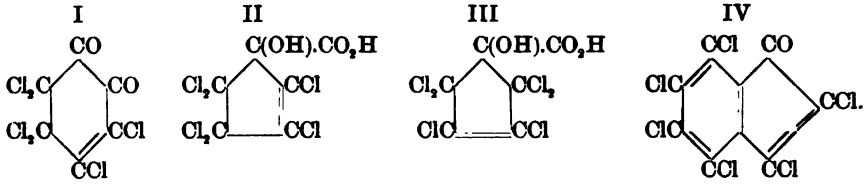
P. Cazeneuve, *Sulfoverbindungen des Camphers und ihre Derivate: Propylnitrophenol u. Propylamidophenol.* (BPar. [3.] **9**. 30—38. 20/1. — C. **93**. I. 22. 255.) Sachsse.

H. Cousin, *Äther des Homobrenzkatechins.* 1. *Methyläther.* Vf. hat den Mono- und Dimethyläther, die beide im Buchenholzkreosot vorkommen, aus Homobrenzkatechin dargestellt, um ihre Eigenschaften mit denen der Produkte aus Kreosot vergleichen zu können. Wenn man Homobrenzkatechin mit Kali in methylalkoh. Lsg. und mit Jodmethyl erhitzt, bilden sich beide Äther gemeinsam und werden aus dem Produkt durch W. als ölige Fl. abgeschieden. Um beide zu trennen, schüttelt man 1 Vol. dieser Fl. mit 1 Vol. konz. Natronlauge, 2 Vol. W. und 2 Vol. Ä. Der Monomethyläther geht in die Natronlauge über, der Dimethyläther in den Ä. Wenn man die alkal. Fl. mit verd. Säure behandelt, scheidet sich das Kreosol ab, durch Verdampfen des Ä. erhält man den Dimethyläther. Über den *Monomethyläther* (Kreosol) macht Vf. die folgenden von den Angaben der Lehrbücher kaum abweichenden Angaben: K. 217—220°, D_0. 1,1106, für das Kreosol aus Kreosot fand Vf. D_0. 1,0971. Für den *Dimethyläther* fand Vf. K. 216—217°, D_0. 1,0668. Für den Dimethyläther aus dem Kreosol des Kreosots dargestellt D_0. 1,0589.

2. *Äthyläther.* Die Darst. war hier mit den selbstverständlichen Abänderungen ganz ähnlich wie bei den Methyläthern. Die Dest. des Produktes mußte aber hier im Vakuum vorgenommen werden, da bei gewöhnlichem Drucke Zers. stattfindet. Der Monoäthyläther sd. unter 0,07 m Quecksilberdruck zwischen 121—124°, die Diäthyläther zwischen 123—125°, der *Monoäthyläther* riecht kreosolartig, K. 226—227° unter Zers., D_0. 1,0928, ll. in W., l. in A., Ä. und konz. Alkalilaugen. Die wss. Lsg. giebt mit Eisenchlorid eine rasch in braun übergehende grüne Färbung. Der *Diäthyläther* sd. unter Zers. bei 228°, D. 1,0303, wl. in W., die Lsg. färbt sich nicht mit Eisenchlorid, l. in A. und Ä., unl. in Alkalien. Der schon von Hlasiwetz dargestellte *Methyläthyläther* sd. bei 223—224°, D_0. 1,032. Der *Diacetyläther*, $C_6H_3.CH_3.(OCOCH_3)_2$, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Homobrenzkatechin erhalten, ist eine klebrige Fl., die am Lichte sich gelb färbt, K. 263—264° unter Zers. Alkoh. Kali verseift den Ä. augenblicklich. (Cr. **116**. 104—6. [16/1.*].) Sachsse.

Th. Zincke und **H. Günther**, *Überführung von Pentenderivaten in Indenderivate.* Werden die aus dem Hexachlor-o-diketo-R-hexen (Cyclo- oder kurzer C-Hexen)

(I) gewonnenen Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure (C-Pentencarbonsäure) (II) (**88**. 1382) und deren Isomere (III) (**90**. I. 799) mit W. erwärmt, so erfolgt unter Frei-

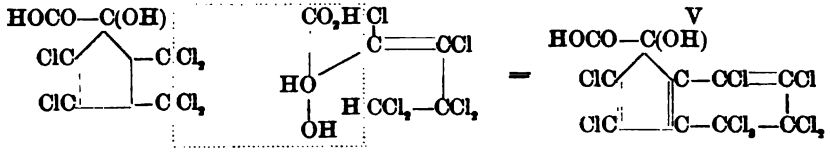


werden von Kohlensäure und Salzsäure Zersetzung in *Perchlorketoinden* (Perchlorindon) (IV), C_9Cl_6O, nach der Gleichung:

$$2C_9Cl_8H_2O_2 + H_2O = C_9Cl_6O + 3CO_2 + 6HCl.$$

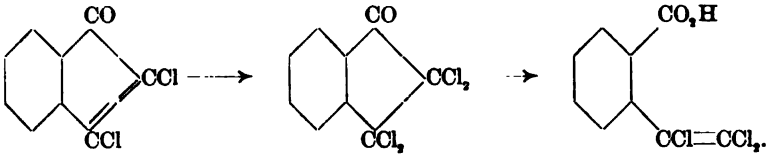
Hinsichtlich der Bildungsweise des Indenderivates können bis jetzt nur Vermutungen ausgesprochen werden, indem es noch nicht gelang, die jedenfalls auftretenden Zwischenprodd. zu isolieren. Vff. beobachteten, sobald die Kohlensäureentwicklung beginnt, einen flüchtigen Körper (Öltröpfchen) vom Geruch der Ketochloride; das stark riechende Zwischenprod. zersetzte sich jedoch augenscheinlich rasch weiter.

Faſst man das Inden nicht als o-Benzolderivat mit dreigliedriger Seitenkette, sondern als Pentenderivat auf, also als Verb. mit einem fünfgliedrigen Ring u. einer Seitenkette von vier Atomen Kohlenstoff, so läſst sich die Bildung der Verb. C_9Cl_6O so denken, daſs die Kondensation der beiden Pentenringe vor der völligen Abspaltung von Kohlensäure u. Salzsäure zustande kommt. Es öffnet sich der eine Ring unter Aufnahme von W. und Bildung einer α-Ketonsäure (α-Dihydroxysäure), welche nun unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure sich mit der unveränderten Säure verbindet:



Die entstehende Oxysäure (V) verliert dann CO_2 und 2 HCl und geht damit in die Verb. C_9Cl_6O über.

Daſs ein Perchlorketoinden vorliegt, folgt aus den verschiedenen Umsetzungen, indem der Körper sich, wie das von ZINCKE (**87**. 794. 1041) studierte Dichlorketoinden, in eine Reihe von analogen Derivaten umwandeln läſst. — Wie das Dichlorketoinden leicht ein Atom Chlor gegen Aminreste und gegen Hydroxyl austauscht u. das Hydroxylderivat unter dem Einfluſs von Chlor in ein Dichlordiketohydrinden übergeht, wie man ferner aus diesem successive zu Dichloracetophenoncarbonsäure, dessen Trichlorderivat (mittels HCl) und schlieſslich zu Phtalsäure (mittels Alkali unter $CHCl_3$-Abspaltung) gelangt, so resultiert in analoger Weise aus dem Perchlorketoinden, C_9Cl_6O, Tetrachlorphtalsäure, $C_6Cl_4(CO_2H)_2$ (s. u.). — In gleicher Weise bildet sich aus dem Perchlorketoinden durch Addition von 2 At. Chlor u. Spaltung des entstandenen Hydrindenderivates die Perchlor-o-vinylbenzoësäure, $C_6Cl_4(CCl=CCl_2)^1(CO_2H)^2$ (F. 158—159°, weiſse Nadeln, ll. in Eg., A.), wie analog aus dem Dichlorketoinden die o-Vinylbenzoësäure gewonnen wird:



Sehr leicht wirkt auf die Verb. C_9Cl_6O Anilin unter Bildung von Perchlor- oder Pentachlor-α-anilido-α-ketoinden, $C_9Cl_5O(NHC_6H_5)$ (F. 236—237°, dunkelrote, glänzende, blau schimmerde Nadeln; wl. in A.; l. in h. Eg.); beim Behandeln des letzteren mit konz. Schwefelsäure entsteht Perchlor-α-oxy-α-ketoinden, $C_9Cl_5(OH)O$ (F. 177°, orangefarbenes, krystallin. Pulver, wl. in Ä., Chlf.). Diese Verb. hat saure Eigenschaften (Derivate s. u.), vereinigt sich besonders leicht mit W. und Alkoholen zu beständigen Verbb., z. B. mit W. zu dem Hydrat $C_9Cl_5(OH)_3$ (F. 174—177°). Das Oxyderivat giebt mit Chlor das Prod. $C_9Cl_6O_2$, dieses mit Alkali die Säure $C_9Cl_6H_2O_3$, diese mit unterchlorigsauren Salzen die Verb. $C_9Cl_7HO_3$ und diese Säure mit Alkali Tetrachlorphtalsäure (s. o.) nach folgenden Gleichungen:

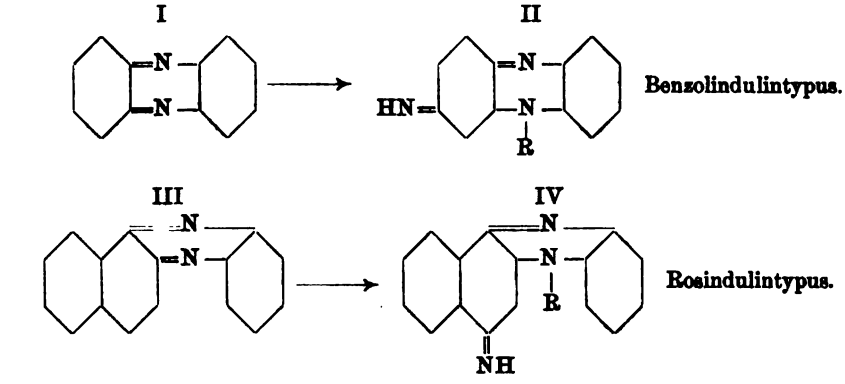
$$C_9Cl_5(OH)O + Cl_2 = C_9Cl_6O_2 + HCl.$$
$$C_9Cl_6O_2 + H_2O = C_6Cl_4(CO.CHCl_2)(CO_2H).$$
$$C_6Cl_4(CO.CHCl_2)(CO_2H) + HClO = C_6Cl_4(CO.CCl_3)(CO_2H) + H_2O.$$
$$C_6Cl_4(CO.CCl_3)(CO_2H) + H_2O = C_6Cl_4(CO_2H)_2 + CCl_3H.$$

Schliefslich gelang es noch Vff., das Sauerstoffatom des Perchlorketoindens mittels PCl_5 (bei 190—200°; 2 Stunden) durch Chlor zu ersetzen und so Perchlorinden, C_9Cl_8 (F. 85°, weifse Nadeln, Warzen, ll. in Bzl., w. A.) darzustellen.

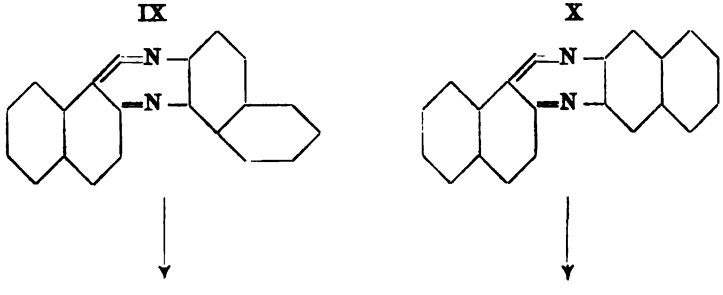
Verbindungen. 1. Perchlorketoinden, C_9Cl_6O (F. 148—149°, goldglänzende Blättchen aus h. A.; ll. in CS_2), Darst. s. o., giebt ein bei 255° unter Schwärzung schm. Oxim. — 2. Perchlor-α-toluido-α-ketoinden, $C_9Cl_5(NHC_7H_7)O$ (F. 243°); in Darst. und Eigenschaften der Anilidoverb. (s. o.) gleichend. — 3. Derivate des Perchlor-α-oxy-α-ketoindens (s. o.): a. Natriumsalz, $C_9Cl_5H_4O_3Na$ (rote Nadeln, l. in h. W. und A.), mittels NaOH. — b. Anilinsalz, $C_{15}Cl_5H_8NO_3$ (F. 205°, rote Blätter oder Nadeln, aus Eg.); wird durch Mineralsäuren zersetzt, erhalten durch Behandeln der Eg.-Lsg. der Oxyverb. mit Anilin in der Wärme. — c. Methylat, $C_{10}H_5Cl_5O_3$ (F. ungenau 110°, rotgelbe Nadeln), mittels Kochen mit Methylalkohol. — d. Äthylat (fast gelbe Nadeln). — e. Acetylverb. $C_9Cl_5O.OC_2H_3O$ (F. 178—179°, goldglänzende Nadeln oder Blättchen aus h. Benzin, ll. in A., Ä. u. Bzl.), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. — 4. Hexachlor-α-diketohydrinden, $C_6Cl_4<[CO]_2>CCl_2$ (F. 155—156°, körnig oder prismatische Krystalle, unl. in W., ll. in h. Eg., h. A.), durch Lösen des Pentachloroxyketoindens in Eg. und Einleiten von Cl. — 5. Hexachloracetophenoncarbonsäure, $C_6Cl_4(CO.CHCl_2)^1(CO_2H)^2$ (F. 192—193°; Tröpfchenbildung schon bei 180°, farblose Nadeln, ll. in Eg., Bzl.; wl. in Benzin), aus dem Körper 4. mittels Kalilauge (s. o.). — 6. Heptachloracetophenoncarbonsäure, $C_6Cl_4(COCCl_3)^1(CO_2H)^2$ (F. 240—241°, durchsichtige, farblose Krystallkörner, ll. in h. A., h. Eg.), durch Einleiten von Chlorüberschufs in überschüssige Sodalsg. der vor. Verb.). — 7. Tetrachlorphtalsäure, $C_6Cl_4(CO_2H)_2^{1,2}$ (F. 249—250°, weifse, glänzende Blättchen, übereinstimmend mit Gräbe) (s. o.). — 8. Oktochlor-α-ketohydrinden, C_9Cl_8O (F. 112—113°, dicke, weifse Krystallkörner oder Warzen, ll. in Ä., Bzl., Eg.), aus Perchlorketoinden mittels MnO_2 und Salzsäure. — 9. Hexachlordibrom-α-ketohydrinden, $C_9Cl_6Br_2O$ (F. 105—106° unter Aufkochen, weifse, körnige Krystalle), aus Perchlorketoinden durch Brom bei 40—50° (Rohr). (A. **272**. 243—70. 18/1. [20/11. 91.] Marburg. Chem. Inst.) Wachter.

Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Studien in der Indulingruppe. IV.* 1. *Zur Systematik u. Nomenklatur der Induline.* Nachdem die Induline als p-Chinonimid-

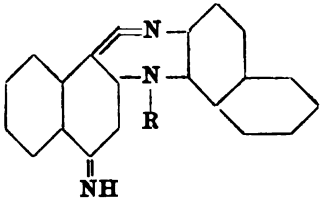
substanzen erkannt sind, deren Molekül durch Bildung von Azinringen beständig geworden ist, läfst sich eine rationelle Systematik dieser Körpergruppe entwickeln. Von dem Phenazin (I) leiten sich die *Benzolinduline* von der allgemeinen Formel (II) ab, von dem *α-β*-Naphtophenazin (III) die *Rosinduline* vom Typus (IV), von dem noch unbekannten *αβ*-Isonaphtazin (V) der Typus der *αβ-Isorosinduline* (VI) und schliefslich von dem s. *αβ*-Naphtazin (VII) (F. 243°) die Formel der s. *αβ-Naphtinduline* (VIII).



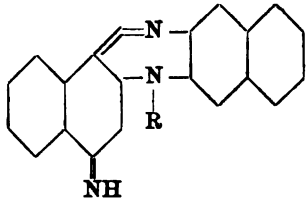
Von dem as. *αβ*-Naphtazin (F. 283°) (IX), resp. *αβ-ββ*-Naphtazin (X) liefsen sich die noch unbekannten Naphtinduline der Schemata (XI) *as. αβ-Naphtindulin*, resp. (XII) *αβ-ββ-Naphtindulin* ableiten:



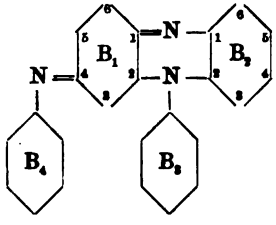
XI



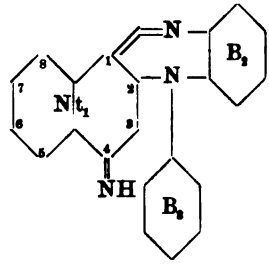
XII

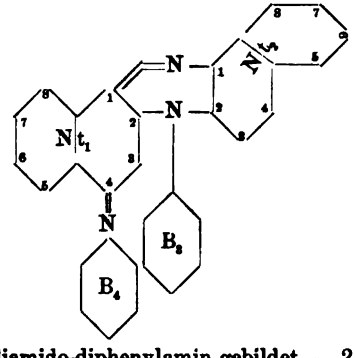


Nach diesem Nomenklaturprinzip sind jetzt zu bezeichnen: das Iso-p-tolylrosindulin (**90**. I. 996) mit p-Methylphenylrosindulin, das Isonaphtylrosindulin (**90**. I. 996) mit sym. $\alpha\beta$-Phenylnaphtindulin, und daher auch das Anilidoisonaphtylrosindulin mit s.$\alpha\beta$-Anilidophenylnaphtindulin. — Hinsichtlich der Bezeichnung der Substituenten in den verschiedenen Indulinmolekülen benennen Vff. die Benzolkerne mit B_1, B_2 u. B_3, den Stikstoffkern mit Nr, die Naphtalinkerne mit Nt, die Substituenten mit 1, 2, 3 etc. Mit B_1 oder Nt_1 wird derjenige Kern bezeichnet, welcher die Chinonimidgruppe enthält.



und





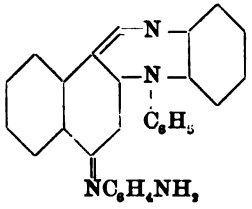
I. *Benzolinduline*. 1. *Indulin*, $C_{18}H_{18}N_3$ (F. 215° statt 135°, Krystallwärzchen mit grünem Oberflächenschimmer aus konz. Bzl.-Lsg., Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett; in Ä., Bzl. braungelb; Lsg. der Salze in W. rotviolett), erhalten als Nebenprod. der Amidoazobenzolschmelze und ferner ebenfalls in kleinen Mengen beim Kochen von salzsaurem Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin in wss. neutraler Lsg. In letzterem Falle wurden noch Amidophenylindulin, $C_{24}H_{18}N_4$, p-Phenylendiamin u. Di-p-diamido-diphenylamin gebildet. — 2. *Amidophenylindulin*, $C_{24}H_{18}N_4$ (**91**. I. 800), giebt durch Phenylieren u. Eintritt von Anilidogruppen die technisch, wichtigen Induline $C_{30}H_{24}N_4$ und $C_{36}H_{27}N_5$. — 3. *B,4-Anilidoindulin*, $C_{24}H_{18}N_4$ (F. 246°, kleine, bronzeglzd. Krystalle aus h. Bzl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blaugrün, beim Verdünnen mit W. durch blau in violett übergehend), erhalten (Reinhold Wolf) durch Erwärmen von Diphenylphenylendiamin (5 g in 50 g absol. A.) mit Nitrosoanilin (3,4 g in 80 g A. und 2 g konz. Salzsäure), ist mit dem früher beschriebenen Amidophenylindulin isomer und giebt ein in bronzeglänzenden Kryställchen krystallisierendes *salpetersaures Salz*, $C_{24}H_{18}N_4.NO_3H$.

Das *Indaxin* (Casella) ist nach Vff. (**91**. I. 800) B,4-Dimethylamidophenylindulin.

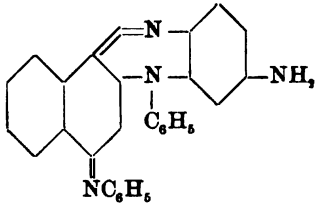
II. *Rosinduline*. 1. B_4-*p-Amidophenylrosindulin* (XIII) (F. 247°; in konz. H_2SO_4 mattviolett l.), erhalten aus Phenylrosindulin und p-Phenylendiamin (**90**. I. 1023);

es wird hierbei daher die doppeltgebundene Anilidogruppe durch $=NC_6H_4NH_2$ ersetzt, welcher Ersatz der Anilgruppe in den Rosindulinen auch durch andere Basen überraschend leicht erfolgt. — 2. *p-Tolylrosindulin* (F. 212—213°; s. **90**. I. 996), aus Phenylrosindulin und p-Toluidin (10 Tle.) bei 160—170°. — 3. *B_4-o-Methylphenylrosindulin (o-Tolylrosindulin)*, $C_{29}H_{21}N_3$ (F. 197°, bronzeglzd. Prismen oder Nadeln), aus

XIII

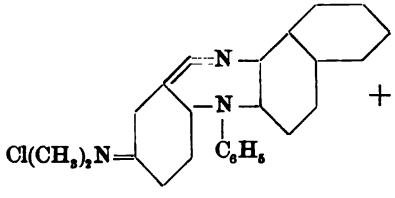


XIV



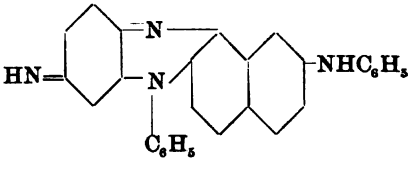
o-Toluidin und Phenylrosindulin. — 4. Nt-3-Anilidophenylrosindulin, durch Oxydation des Tetranilidonaphtalins (**90**. I. 996). — 5. *B_2-Amidophenylrosindulin* (XIV), $C_{28}H_{20}N_4$ (F. 147° unter Zers., grünbronzeglzd. Blättchen, l. in W., h. Bzl.; Lsg. in W. violett, in konz. H_2SO_4 grün), erhalten u. a. durch Erhitzen (150°; 1—2 Std.) von Nitroso-β-naphtylamin (ILINSKY) (10 Tle.), mit salzsaurem p-Phenylendiamin ($10^1/_2$ Tle.) und Anilin (70 Tle.); mit Salzsäure erhitzt, spaltet der Körper Anilin ab und bildet zunächst alkalilösl. *Hydroxyrosindulin*, $C_{22}H_{15}N_3O$ (F. ca. 270°, grünlich schimmernde, gekreuzte Prismen; Lsg. in A. eosinfarben mit gelbroter Fluoreszenz), und beim höheren Erhitzen (220—225°, 15—20 Std.), unter Abspaltung des Imidrestes *Nt_2- oder B_24-Oxyrosindon*, $C_{22}H_{14}N_2O_2$ (grünglzd. rotbraune Spieße aus Bzl.-A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 grün, in Alkalien prächtig rosenrot; Fluoreszenz der alkoh. Lsg. braungrün.)

XV.



+ HCl;

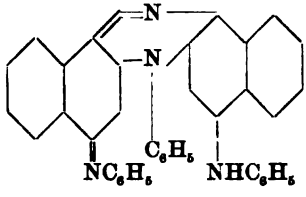
XVI



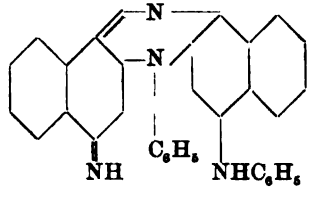
III. *Isorosinduline.* Dieselben werden aus Nitrosobasen (Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin etc.) mittels α-Naphtylamin (in Anilinlsg.) und mittels 2,7-Diphenylnaphtylendiamin (**87**. 796) erhalten. 1. *B_1-Dimethylisorosindulinchlorhydrat* (XV), (bronzeglänzendes dunkelviolettes Pulver; in W. rotviolett l.), aus Nitrosodimethylanilin (1 Mol.), Anilin (10fache Menge) und salzs. α-Naphtylamin (1 Mol.) bei 100°. Die isolierte Base (fast schwarze Blättchen, grün-bronzeglänzend aus Bzl.; Z. gegen 270°) zeigte die Zus. eines Anhydrids $(C_{24}H_{20}N_3)_2O$, ist zweisäurig und giebt das *salpetersaure Salz*, $C_{24}H_{20}N_3.NO_3 + HNO_3$ (grüne Blättchen aus A.). — 2. *Anilido-$\alpha\beta$-isorosindulin* (XVI), $C_{28}H_{20}N_4$ (F. sehr hoch; bronzeglänzende Krystalle aus Bzl.; Lsg. in A. schmutzigviolett, in konz. H_2SO_4 gelbbraun, beim Verdünnen erst grün, dann violett), aus Diphenylnaphtylendiamin (5 g in 150 g absol. A.) und Nitrosoanilin (3 g in 30 g A.), durch Erhitzen (Wasserbad) mit konz. Salzsäure (2 g). — 3. *Anilidophenyl-$\alpha\beta$-isorosindulin*, $C_{34}H_{25}N_4$ (l. in A., Bzl., Chlf., in letzterem blau; in konz. H_2SO_4 schmutzigviolett, beim Verdünnen blau), addiert ein Mol. Säure, erhalten aus p-Nitrosodiphenylamin und 2,7-Diphenylnaphtylendiamin. — 4. Indulin, $C_{30}H_{24}N_4O$ (bronzeglänzende Krystalle aus A.), aus Nitrosodimethylanilin und 2,7-Diphenylnaphtylendiamin.

IV. *Naphtinduline.* Vff. übergehen die in Patenten beschriebenen Darstellungsweisen der Naphtinduline (KALLE u. Co. in Biebrich) und besprechen zunächst die Bildungsweisen aus Benzolazo-α-naphtylamin. — 1 Tl. des salzsauren Salzes des letzteren mit 1 Tl. salzs. α-Naphtylamin und 10 Tln. Anilin erhitzt, liefert drei verschiedene Naphtinduline, nämlich *Phenylnaphtindulin* (**91.** I. 800) *Nt$_2$-4-Anilidophenylnaphtindulin (Naphtylblau)* (XVII) (im Handel als Alkalisalz der Sulfosäure, färbt Seide zart blau mit prächtiger braunroter Fluoreszenz, sehr beständig gegen Licht und Luft, echt gegen Seife und Alkalien) und sym. *$\alpha\beta$-Nt$_2$-4-Anilidonaphtindulin*

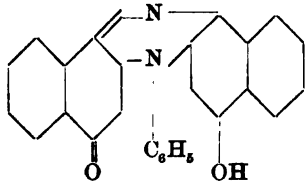
XVII



XVIII



XIX



(Naphtylviolett) (XVIII), $C_{32}H_{22}N_4$ (braune metallglänzende grüne Blättchen, Lsg. in A., Bzl., Ä., Chlf. rotviolett, in Eg. blauviolett; Dichroismus der Salzlsgg.: rot im durchfallenden und blau im auffallenden Licht). Die Sulfosäure färbt die Seidenfaser violettblau mit braunroter Fluoreszenz. — Es ist das Naphtylblau Phenylnaphtylviolett. Beide Farbstoffe entstehen auch, und zwar hauptsächlich Naphtylblau, beim Erhitzen (100°) von Nitroso-β-naphtylamin (1 Tl.) mit salzs. α-Naphtylamin (2 Tle.), und Anilin (10 Tle.) — Verringert man bei der Benzolazo-α-naphtylaminschmelze die Menge des salzs. Naphtylamins, so erhält man als Nebenprodd. noch andere Farbstoffe, deren Salze in W. l. sind, z. B. *sym. α-β-Naphtindulin*, $C_{26}H_{17}N_3$ (F. 248—250°, schwarze, grünglänzende Spieße aus Bzl.-A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 schön blau, beim Verdünnen mit W. violett, schmutziggrün, rot; feuerrote Fluoreszenz der alkoh. resp. fuchsinroten essigsauren Lsg.). Letzteres giebt beim Erhitzen (200°, ca. 8 Std., Rohr) mit Eg. und konz. Salzsäure das *Naphtindon* (identisch mit Naphtorosindon, **90.** I. 996; **91.** I. 800), (F. 295°, orangerote, glänzende Nadeln; Lsg. in konz. H_2SO_4 blau, beim Verdünnen mit W. rote Flocken), welches bei der Dest. über Zinkstaub *sym. α-β-Naphtazin* (F. 242—243°, PAUL MATHES; **90.** II. 58) liefert. Wie für das Naphtindulin, das Phenylnaphtindulin und das aus beiden erhaltene Naphtindon, ist sonach auch für das Naphtylviolett und Naphtylblau die symmetrische Struktur anzunehmen. — Mit verd. Essigsäure erhitzt, spaltet sich Naphtylblau in Anilin und *Anilido-α-β-naphtindon*, $C_{32}H_{21}N_3O$ (bläulich-schwarze, metallglänzende Blättchen; Lsg. in A. rotviolett mit braunroter Fluoreszenz); mit konz. Salzsäure und Eg. dagegen findet beim Erhitzen Spaltung in *Oxy-α-β-naphtindon* (XIX) (Z. gegen 300°, rechteckige Blättchen; **91.** I. 800) statt. — Derivate des Oxy-α-β-naphtindons: a. *Acetylverbindung*, $C_{28}H_{18}N_2O_2$ (F. 290—295°, rotatlasglänzende Nadeln aus Bzl. und etwas A.). — b. *Benzoylverbindung*, $C_{33}H_{22}N_2O_2$ (rotbraune, metallglänzende Spieße aus A.-Bzl.). — c. *Äthyläther*, $C_{28}H_{20}N_2O_2$ (F. über 340°, metallglänzende, rote Blättchen oder Nadeln aus A.). — d. *Methyläther*, $C_{27}H_{18}N_2O_2$ (F. über 330°, metallglänzende Blättchen, rotbraunes

Pulver, ll. in A. kirschrot). — Als Nebenprodd. der Naphtylblauschmelze wurden *Phenylrosindulin* (F. 235°, braunrote Blättchen) u. *Anilidonaphtochinondianil*, $C_{28}H_{21}N_3$ (F. 159°, orangegelbe Blättchen aus Bzl.-Lg. erhalten.

Läfst man Nitroso-β-naphtylamin nur langsam auf überschüssiges α-Naphtylamin in Anilinlsg. einwirken, so werden nur Spuren von Naphtylviolett und kein Naphtylblau, sondern Naphtazinderivate gebildet. Vff. erhielten hierbei *Anilido-s.-$\alpha\beta$-naphtaxin*, $C_{26}H_{17}N_3$ (F. 280°, gelbbraune Nadeln von grünlichem Schimmer; Lsg. in Eg. blauviolett; Lsg. in A. mit grüner Fluoreszenz). — Dafs bei der Einw. von Nitroso-β-naphtylamin auf α-Naphtylamin hauptsächlich *asymmetrisches $\alpha\beta$-Naphtaxin*, $C_{20}H_{12}N_2$ (F. 283—284° nach MATHES), entsteht, während sich bei Ggw. von Anilin die symmetrischen Derivate bilden, ist wohl dem Einflufs des Anilins zuzuschreiben.

In alkoholischer Lsg. liefert Nitroso-β-naphtol (1 Tl.) mit salzs. α-Naphtylamin (1 Tl.) und α-Naphtylamin (2 Tle.) beim Erhitzen (Sd.; 6—7 Stunden) fast gar keine Naphtinduline, sondern sehr wahrscheinlich *Naphtalidonaphtochinonnaphtalid*, $C_{30}H_{20}N_2O$ (F. 237°, dunkelbraune, metallglänzende Nadeln oder Prismen aus sd. Bzl.), und scheinbar *Dinaphtalidonaphtochinonnaphtalid*, $C_{40}H_{27}N_3O$ (F. 212°, braunrote Blättchen aus Bzl.-Lg.). (A. **272**. 306—54. 18/1. [10/9. 92.].) WACHTER.

Muttelet, *Camphoron*. Vf. beschreibt eine neue Darst. des Camphorons $C_9H_{14}O$ aus Campher mittels Chloraluminium. Die Methode giebt eine gute Ausbeute, während die übliche Darst. durch Dest. des Ca-Camphorats nur kleine Mengen eines unreinen Prod. liefert. Das Camphoron sd. unter gewöhnlichem Drucke bei 205—208°, im Vakuum zwischen 85—90°. (BPar. [3.] **9**. 18. [23/12.* 92.] 20/1.) SACHSSE.

P. Cazeneuve, *Konstitution des Camphers*. Vf. kritisiert die für den Campher aufgestellten verschiedenen Formeln und zieht den Schlufs, dafs eine Reihe wichtiger Thatsachen für die theoretische Auffassung von KEKULÉ sprechen. Die zukünftigen Entdeckungen werden vielleicht diese oder jene Stellung der Wasserstoffatome oder des Carbonyls in Bezug auf die anderen Gruppen bestätigen oder auch widerlegen. Die KEKULÉ'sche Formel wird aber in ihren wesentlichen Zügen unerschüttert bleiben. (BPar. [3.] **9**. 38—45. 20/1.) SACHSSE.

A. Haller, *Camphersäure*. In einer früheren Mitteilung (**92**. II. 170) hat Vf. die Einw. des Phenylisocyanats auf Phtalsäure und Bernsteinsäure untersucht, wobei sich in der ersten Phase der Rk. das betreffende Säureanhydrid, symmetrischer Diphenylharnstoff u. CO_2 bilden. Bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur wirkt Carbanil in derselben Weise auf Camphers., u. es bildet sich Camphersäureanhydrid, F. 216—217°, Diphenylharnstoff und CO_2. Steigert man aber die Temperatur auf 200°, so reagiert der Diphenylharnstoff auf das Camphersäureanhydrid, u. man erhält *Diphenylcampheramid* und CO_2. Beide Rkk. verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + CO.N.C_6H_5 = C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>O + CO\!<\!\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

$$C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>O + CO\!<\!\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} = C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{matrix} + CO_2.$$

Das symmetrische Diphenylcampheramid scheidet sich aus alkoh. Lsg. in verfilzten Nadeln ab, die bei 221—222° schm. Beim Erwärmen derselben mit alkoh. Kali auf 140—150° entsteht Anilin und *Phenylcampheraminsäure*, die kleine oktaedrische Krystalle bildet, F. 196°, und isomer mit der Säure ist, welche LAURENT durch Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit Anilin erhielt. — Durch Einw. von o-Ditolylharnstoff auf Camphersäureanhydrid entsteht *Ditolylcampheramid*, F. 218°, während Tetraphenylharnstoff auf das Anhydrid ohne Einw. ist. — Durch Einw. von Phenylisocyanat auf Benzoësäure bei 100° entsteht Benzoësäureanhydrid, Diphenylharnstoff und etwas Benzoylanilid, das durch Rk. zwischen dem Anhydrid u.

dem Diphenylharnstoff sich bildet. Dieselben Rkk. kann man auch mit o-Toluylsäure erhalten. (Cr. **116**. 121—23. [23/1.*].) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Emil Chr. Hansen, *Über die neuen Versuche, das Genus Saccharomyces zu streichen.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen MÖLLER's (S. 43): „Über den Zellkern und die Sporen der Hefe", und kommt auf Grund seiner eigenen Unterss. zu dem Schlusse, daſs die von ihm beschriebenen Körperchen im Inneren der Saccharomyceszellen wirklich Endosporen sind. Unter den Sproſs- oder Hefepilzen findet sich eine Gruppe, sehr zahlreiche Spezies umfassend, welche im Gegensatze zu den übrigen Sproſspilzen sich dadurch auszeichnen, daſs sie in ihrem Inneren Sporen entwickeln. Diese Gruppe ist im System als Saccharomyces aufgeführt worden. Dieses Genus zu streichen, wird erst dann an der Zeit sein, wenn man die mutmaſslichen Stammformen entdeckt hat. (CBk. **13**. 16—19. 1/1. [Dez. 1892.] Kopenhagen.) PROSK.

Howard B. Gibson, *Über die Entwicklung von Stickstoff während der Fäulnis.* Unter reichlichem Luftzutritt wurde mageres Fleisch und Bluteserum der Fäulnis unterworfen und der Stickstoffverlust durch die Differenz des N-Gehaltes der angewandten Substanz vor und nach der Fäulnis bestimmt. Die zutretende Luft wurde sorgfältig gewaschen, die abgesaugte Luft durch verd. und in der zweiten Versuchsreihe auch durch konz. H_2SO_4 geleitet. Es zeigte sich, daſs die konz. H_2SO_4 stickstoffhaltige Verbb., wie Indol, Skatol etc., zurückhielt u. daſs durch Zurechnung des darin enthaltenen Stickstoffs sich der Verlust verringerte. Von Zeit zu Zeit wurde die konz. H_2SO_4 gekocht, um die absorbierten Substanzen zu zerstören. Die Fäulnis wurde teils durch fauliges Fleischwasser, teils durch Bodenaufguſs eingeleitet u. erfolgte bei Zimmertemperatur.

Reihe.	Nr.	Substanz.	Impffl.	Versuchsdauer in Tagen.	N in g in der Substanz.	N wiedergefunden: Rückstand.	N wiedergefunden: Waschfl.	N wiedergefunden: Summe.	N-Verlust pro Tag in mg.
1	1	Fleisch	Fleischwasser	63	0,6026	0,5058	0,0909	0,5967	0,09
1	2	Serum	„	167	0,5934	0,3372	0,2302	0,5674	0,16
1	3	„	„	168	0,5943	0,4031	0,1739	0,5770	0,10
1	4	„	„	87	1,0717	0,8383	0,2158	1,0541	0,20
1	5	Fleisch	„	98	1,0245	0,7456	0,2643	1,0099	0,15
2	6	„	„	126	0,0057	0,5223	0,0762	0,5985	0,06
2	7	„	Fleischw. u. Bodenaufguſs	122	1,0283	0,4394	0,4350	0,8774	1,26
2	8	„	„	84	1,0334	0,7252	0,1865	0,9117	1,45
2	9	„	„	82	1,0290	0,7621	0,1682	0,9303	1,20

Nitrate u. Nitrite wurden in den Fäulnisprodd. weder durch Jodzinkstärke noch durch Diphenylamin nachgewiesen. Da in Versuch 8 und 9 die Versuchsdauer nur zwei Drittel von der in Versuch 7 und der tägliche Stickstoffverlust in allen drei Versuchen annähernd derselbe war, kann nicht vorgängige Nitrifizierung die Ursache des Stickstoffverlustes sein, weil sonst am Ende von Versuch 7 hätte salpetrige oder Salpetersäure aufgefunden werden müssen, was nicht der Fall war. Ein Stickstoffverlust fand in allen Versuchen statt u. dieser ist bei Impfung durch Bodenaufguſs gröſser als bei Impfung durch Fleischwasser. Esterer muſs also Mikroorganismen enthalten, die die Abspaltung von elementarem Stickstoff stärker befördern. (Vergl.

Tacke **89**. I. 847 und Immendorff **92**. I. 394). (AmCh. **15**. 12—18. Januar. Leipzig. Lab. von Stohmann.) Bodländer.

J. Krieger, *Wird der Zucker während der Gärung innerhalb der Hefezelle oder aufserhalb derselben zersetzt.* Nach Pasteur geht die Zerlegung des Zuckers im Inneren der Zelle vor sich, worauf die Gärungsprodd. durch die Zellwand hindurch wieder in die umgebende Fl. austreten. Zahlreiche Beobachtungen und Thatsachen sprechen aber dafür, dafs zuckerhaltige Früchte, deren Fruchtschale unverletzt ist, im Inneren Alkoholgärung zeigen können, während die Hefenzellen nur auf der Oberfläche der Früchte nachzuweisen sind. Es findet unter diesen Umständen die Zers. des Zuckers im Inneren der Früchte durch die auf der Schale befindliche Hefe infolge bloſser Kontaktwirkungen statt. Zerlegungen ähnlicher Art durch Kontakt haben Brown und Morris, sowie Haberlandt bei ihren Unterss. über den Sitz der Diastase in der wachsenden Gerste ausgeführt. Ferner giebt das Nichtdiffundieren des leicht diffusiblen Zuckers aus der lebenden Rübenzelle, zusammengehalten mit der Nichtaufnahme der leicht diffusiblen Anilinfarbstoffe durch die lebende Hefezelle den Beweis, dafs Zucker und andere leicht diffundierbare Stoffe nicht ohne weiteres von der lebenden Hefezelle aufgenommen werden. Daher mufs man auch die Vorstellung fallen lassen, dafs die Zers. des Zuckers während der Gärung im Inneren der Hefezelle statt hat, vielmehr ist man zur Annahme gezwungen, dafs die Gärung aufserhalb der Zelle vor sich geht, u. zwar dafs der Zucker in unmittelbarer Nähe derselben zerlegt wird durch bloſse Kontaktwirkung. Hierfür spricht auch die von Nägeli hervorgehobene Essigesterbildung bei gleichzeitiger Ggw. von Hefe und Essigbakterien in derselben zuckerhaltigen Gärflüssigkeit. Für letztere und gegen die erstere Annahme sprechen ferner die Verss. von Hayduck über die Assimilierung des Asparagins durch die Hefe und die Ausscheidung des nicht diffusiblen Eiweifses. Da schliefslich der Diffusionsumtausch um so gröfser ist, je gröfser die Differenz in der Konzentration der Diffusionsflüssigkeit wird, so müfste die Gärung um so intensiver sein, je konzentrierter die Zuckerlsg. ist. Thatsache ist aber, dafs bei gleicher Hefemenge und gleichen Gärbedingungen gleiche Mengen Zucker vergoren werden, gleichgültig, ob der Zuckergehalt 5, 10, 15 oder 20% beträgt. Andererseits spricht für die Annahme der Kontaktwirkung die Erfahrung, dafs mit der Vermehrung der Hefezellen, demnach auch der Vergröfserung der Kontaktoberfläche, die Intensität der Gärung in gleichem Mafse beschleunigt wird. (Amer. Bierbr. 1892. Nr. 9; VNa. **7**. 304—5.) Prosk.

Max Gruber, *Mikromyces-Hofmani, eine neue pathogene Hyphomycetenart.* Nach Unterss. von G. v. Hofmann Wellenhof und Th. v. Genser. Das oben genannte Mikrobium wurde in einer Probe menschlicher Vaccinelymphe gefunden. Die Abhandlung enthält eine eingehende und durch Zeichnungen erläuterte Beschreibung des Mikromyces; besonders charakteristisch ist das Aussehen der Kolonien auf festen Nährböden. Die Rk. zuckerhaltiger Nährmedien wird infolge Vegetation des Hyphomyceten binnen kurzer Zeit sauer. Es scheint, als ob bei seinem Wachstum A. erzeugt wird. Essigsäure konnte unter den Stoffwechselprodukten festgestellt werden; eine andere Säure wird nicht gebildet. Da das Mikrobium grofse Ähnlichkeit mit Aktinomyces hat, prüfte es Vf. auf seine Pathogenität, und zwar mit positiven Resultaten. Am empfänglichsten erwiesen sich Kaninchen. (AH. **16**. 35—52. Wien. Hyg. Inst.) Proskauer.

Rubner, *Über den Modus der Schwefelwasserstoffbildung bei Bakterien* Nach gemeinsam mit Stagnitta-Balistreri u. Niemann angestellten Verss. Nach den Unterss. von Stagnitta-Balistreri (S. 359) stellt die H_2S-Bildung eine weitverbreitete Eigenschaft der Bakterien vor. Man kann den H_2S einesteils als ein Reduktionsprod. durch H_2 in statu nasc. bei Abwesenheit von O, dann als ein direktes Einwirkungsprod. von H_2 in statu nasc. auf organ. S-haltige Stoffe auffassen u. schliefs-

lich als ein Produkt, das direkt durch die Lebenseigenschaften des Bakterienprotoplasmas abgeschieden wird. Vf. prüfte nun diese drei Methoden. Nach Zusatz von S zu Bakterienreinkulturen entstand bedeutend mehr H_2S, als oft erst nach wochenlanger Kultur bei den Sulfidbildnern aufzutreten pflegt. Dies wäre wohl ein Grund, auf eine bedeutende H_2-Bildung zu schliefsen, worauf auch die Nitritbildung aus Nitraten hindeutet. Der Umstand aber, dafs solche kräftige Reduktionswirkungen bei Sulfidbildnern und Nichtsulfidbildnern zugleich vorkommen, zeigt mit Bestimmtheit, dafs der H_2S nicht diesen Vorgängen seine Entstehung verdanken kann.

Da die H_2S-Bildung bei einer reichlichen Luftzuführung ebenfalls stattfindet, so kann seine Bildung kein sekundärer, durch nascierenden H_2 erregter Vorgang sein. Da sich nach Fitz und dem Vf. die Sulfate für die direkten Angriffe des nasc. H_2 bei Gärungen nicht eignen, so wurden dieselben darauf hin geprüft, ob sie überhaupt das Material sind, welches bei der H_2S-Bildung zerfällt. Dabei zeigte es sich, dafs die Sulfate weder zum Wachstum, noch zur H_2S-Bildung notwendig sind, sondern dafür kann das Material ausschliefslich organ. Schwefelverbb. entlehnt werden. Mittels mikrochemischer Schätzung konnte festgestellt werden, dafs die Sulfate dort, wo sie sich finden, in dem Stoffwechsel der Bakterien verwendet werden können; die Verwendungsweise und Gröfse derselben ist aber offenbar sehr wechselnd. In manchen Fällen stöfst man auf ein völliges Unberührtsein der Sulfate, sowohl in Peptonbouillon, als in einfacher Bouillon; in anderen Fällen auf eine Verminderung der Sulfate, welche so weit gehen kann, dafs diese mit unseren Methoden nicht wieder auffindbar sind. Selbst eine Zunahme der Sulfate in Bakterienkulturen auf Bouillon u. Peptonbouillon liefs sich feststellen. Die Sulfataufnahme beobachtet man nicht nur bei H_2S-Bildnern, sondern ebenso häufig bei Keimen, die dieses Gas nicht abzuspalten vermögen. Ein völlig abschliefsendes Urteil über den Wert der Sulfate in der Ernährung der Bakterien kann Vf. noch nicht fällen; derselbe glaubt aber, dafs die Sulfatbildung auf ganz anderen Gründen beruht, als jene der sogen. Schwefelbakterien. Entweder ist die beobachtete Sulfatbildung die Folge eines lebhaften Oxydationsprozesses, oder sie ist erzeugt durch Zers. von H_2S durch den O-Gehalt der in den Kulturkölbchen eingeschlossenen Luft. (AH. **16**. 53—72. Hyg. Inst. Berlin.) Prosk.

Rubner, *Die Wanderungen des Schwefels im Stoffwechsel der Bakterien.* In Gemeinschaft mit Stagnitta-Balistreri und Niemann angestellten Vers. Aus Bouillon werden durch Eisenchlorid und Natriumacetat bestimmte Verbb. gefällt; ein mechanisches Mitreifsen von S-haltigen Verbb. bei zu reichlichem Eisenzusatz findet nicht statt. Die durch Eisen fällbaren Stoffe zeigen die bemerkenswerte Eigenschaft, dafs sie beim Wachstum der Bakterien weder vermehrt, noch vermindert werden, was gegen ihre Eiweifsnatur spricht. Man kann das Verf. auch zum Niederschlagen der Bakterienkörper benutzen; der Nd. läfst sich durch Auswaschen reinigen, und das Filtrat enthält keine Eiweifsstoffe. Dadurch ist es möglich, die Gewichtsmenge der Bakterien in einer Kultur festzustellen.

Mittels der Eisenfällung untersuchte Vf. zunächst den S-Stoffwechsel von Bakterien, welche keinen H_2S bilden; hierzu diente der Wurzelbacillus. Es konnte festgestellt werden, dafs die Sulfate unverändert geblieben waren; aller S, welcher im Wachstum verwendet worden ist, mufste einzig und allein aus den organischen Schwefelverbb. geschöpft werden. Die Hauptrolle bei der Ernährung des Wurzelbacillus spielen die durch Eisen nicht fällbaren organ. S-Verbb. Dann kamen Sulfidbildner zur Unters., ferner Proteus vulgaris, Typhusbacillen, Kaninchenseptikämie an die Reihe. Auch hier sin die quellen des S im Bakterienwachstum, der Sulfate und der Sulfatbildung die organ. S-Verbb. Schliefslich wurde noch festgestellt, dafs bei Lüftung der Kulturkolben weit weniger H_2S entstand, als ohne dieselbe. Bei Lüftung zeigte sich eine Vermehrung der Sulfatmenge. (AH. **16**. 78—100. Berlin. Hyg. Inst.)

Proskauer.

Ottolenghi, *Über die Fäulnisbakterien im Blute des menschlichen Leichnams.* Das Blut dreier Leichen von Menschen, ferner von zwei Kaninchen- u. einem Hundeleichnam wurde durch das Plattenverfahren auf die verschiedenen Bakterienspezies untersucht. Bei der beginnenden Fäulnis der menschlichen Leichen (48 Stdn. nach dem Tode, bei 4—8° C.) herrschten in Fällen von plötzlichem Tode im Blute des rechten Herzohres der Mesentericus vulgatus, fuscus, fuscus B., ruber und ruber B., der Bac. subtilis u. Micrococcus albus liquef. vor. Bei den Tieren fand er bei vorgeschrittener Fäulnis (48 Stunden bei 18—22°) vorherrschend die nämlichen Mikroorganismen, aufserdem noch den Bac. und Micrococcus candicans, den sternförmigen Coccus, den Micrococcus luteus und aurantiacus, beim Hunde auch noch den Bac. albus cadaveris vor. Eiweifs wird von diesen Fäulniserregern unter Bildung von toxischen Substanzen zersetzt. Vf. glaubt, dafs man durch weitere Unterss. eine bakteriologische Chronologie der Fäulnis werde feststellen können, welche man zur Feststellung des Zeitpunktes des Todes in der forensischen Medizin benutzen könne. (Vger. [3.] 4. 9; Cm. **31**. 78. 4/4.) PROSKAUER.

S. Krüger, *Über den Einfluſs des konstanten elektrischen Stromes auf Wachstum und Virulenz der Bakterien.* Vf. hat die SPILKER-GOTTSTEIN'schen Verss. (**91**. I. 549) wiederholt, ist aber zu keinem positiven Resultate gelangt. Läfst man den konstanten Strom nicht die Nährböden umkreisen, sondern direkt darauf einwirken, so wird selbst bei tagelanger Dauer des Versuches der Bac. pyocyaneus in seinen Lebensäufserungen nicht geschädigt. Auch Kulturen von Cholera in Bouillon hielten fünf Tage lang den Strom von 80—20 M.-A. aus, ohne getötet zu werden. Nur eine Wachstumshemmung war zu bemerken. Dasselbe Resultat ergab sich bei festen Nährböden.

Dagegen gelang es, durch Elektrolyse die verschiedensten Bakterien abzutöten, wobei die Stromstärke, die Stromdichte u. die Zeitdauer von mafsgebendem Einfluſs sind. Bei gleichbleibenden Elektroden u. gleichbleibender Entfernung derselben von einander mufs beim Wachsen der Stromstärke sich die Zeitdauer verkleinern, um dasselbe Endresultat zu erzielen. Stromstärke und Zeitdauer sind umgekehrt proportional. So wurden z. B. farbstoffbildende Saprophyten mittels einer Stromstärke von 20 M.-A. in 24 Stunden vernichtet. Pneumokokken gingen bei 3000 M.-A. in 15 Minuten zu Grunde. Sporenhaltiger Milzbrand u. Tetanus wurde nach 24-stünd. Elektrolyse bei 20 M.-A. für Mäuse unwirksam, ebenso Tuberkelbacillen für Meerschweinchen. Bei einer gewissen Stromstärke und Zeitdauer ist die elektrolytische Behandlung von Bakterienkulturen sogar geeignet, diesen in analoger Weise wie die Erwärmung zu immunisierenden Wirkungen zu verhelfen. (Z. Klin. Med. **22**. 190 bis 207. Berlin. I. Med. Klinik.) PROSKAUER.

J. P. Karplus, *Über die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Methylmerkaptan durch ein Harnbakterium.* Bei einem sich in Rekonvaleszenz nach Pneumonie befindenden Patienten trat eine intermittierende Albuminurie ein. Der Harn nahm nach einigen Stunden unter Trübewerden einen höchst unangenehmen, an S-Verbb. erinnernden Geruch an, ohne seine saure Rk. zu ändern. Diese Zers. wurde durch ein den Typhusbacillen sehr ähnliches Bakterium hervorgebracht, und zwar handelte es sich hierbei nicht um Spaltung der Eiweifsstoffe. Die Bakterien gedeihen auch unter völligem Luftabschluſs und sind nicht pathogen; sie sind nicht identisch mit den von ROSENHEIM (**87**. 807) beschriebenen H_2S-Bakterien des Harns. Auf Agar und Gelatine entwickelten die Bakterien keinen H_2S, in Bouillon in einzelnen Fällen nur minimale Mengen, wobei letztere schwach sauer wurde; ebenso wenig wurde die Entw. von H_2S bei Kulturen in rohen Eiern beobachtet. Indol wurde nicht gebildet. Die Bildung von H_2S im Harn kann also nicht als gewöhnliche Fäulnis aufgefafst werden, sondern es handelt sich um eine spezifische Wirkung der Bakterien auf gewisse im Harn befindliche schwefelhaltige Substanzen.

Direkte Verss. ergaben, daſs die Sulfate nicht die einzige Quelle des H_2S waren, daſs auch die Ätherschwefelsäuren nicht daran teilnahmen, sondern daſs aus dem Neutralschwefel der H_2S und auch das gefundene Methylmerkaptan herstammte. In allen Fällen, wo von anderen Autoren die H_2S-Entw. im Harn durch Reduktion der Sulfate nachgewiesen war, handelte es sich um Fäulnisbakterien.

Der Nachweis des Methylmerkaptans geschah nach dem Verf. von NENCKI (**91**. I. 589; II. 381) mittels 3%ig. Cyanquecksilberlsg. Es ist möglich, daſs auch andere H_2S entwickelnde Bakterien Methylmerkaptan erzeugen. (VAr. **131**. 210—22. Wien. I. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Eugène Mesnard, *Lokalisierung der fetten Öle beim Keimen der Samen.* Auſser bei den Gramineen sind die fetten Öle nicht in besonderen Zellschichten lokalisiert. Die Öle verschwinden je nach dem Verbrauche in den Geweben. In dieser Beziehung verhalten sie sich wie die Eiweiſssubstanzen, die sie immer begleiten. Eine Spaltung der Öle durch Verseifung unter dem Einflusse einer besonderen Diastase scheint nicht zu bestehen. Das Glycerin, das durch eine solche Spaltung entstehen müſste, ist durch die chemische Analyse niemals nachgewiesen worden, und die Menge der fetten Säuren, die man gefunden, ist sehr schwach. Gewisse Umwandlungen der Eiweiſssubstanzen erklären die Ggw. dieser Säuren ausreichend. Das Öl zeigt sich in allen Fällen unabhängig von Stärke und Glykose. (Cr. **116**. 111—14. [16/1.*].) SACHSSE.

Adolf Mayer, *Die Atmungsintensität von Schattenpflanzen.* Durch frühere Verss. (**91**. I. 900) hat Vf. festgestellt, daſs Schattenpflanzen eine geringere Atmungsintensität besitzen als Lichtpflanzen. Als Versuchsmaterial dienten hierbei ausschlieſslich tropische, subtropische oder wenigstens fremdländische (japanische) Pflanzen. Es liegt daher wenigstens die Möglichkeit vor, daſs die beobachteten Unterschiede ebensowohl auf der verschiedenen Lebensweise jener Gewächse als auf der Verschiedenheit des Lichtbedürfnisses beruhen könne. Wenn nun auch Vf. eigentlich diesen Einwand keine Bedeutung beimiſst, so hat derselbe ihn dennoch veranlaſst, seine Verss. auch mit einheimischen Schattenpflanzen (Blätter, bez. Zweige von Oxalis rosea, Poa nemoralis, Melampyrum pratense, Vaccinium Myrtillus) zu wiederholen. Bei richtiger Deutung der Versuchsresultate kann man auch hier sagen, daſs inländische Schattenpflanzen, obwohl lange nicht in dem Grade wie die Zimmerpflanzen, sich durch niedrige Atmungsgröſsen gegenüber dem, was bei Lichtpflanzen die Regel ist, auszeichnen. Die experimentellen Ergebnisse stehen überall mit den gemachten Schluſsfolgerungen in genügender Übereinstimmung. (LVSt. **41**. 441—47. 1/2.) SACHSSE.

Adolf Mayer, *Erzeugung von Eiweiſs in der Pflanze unter Mitwirkung von Phosphorsäure.* Nach der Theorie ist die Phosphorsäure zur Bildung der eiweiſsartigen Stoffe notwendig, woraus man schlieſsen muſs, daſs beim Fehlen derselben die Eiweiſsbildung unterbleiben oder auf eine mit dem Mangel an P_2O_5 proportionale Gröſse herabgedrückt werden müſste. Auf der anderen Seite lehrt die Erfahrung bei den Düngungsverss., daſs einseitige N-Düngung treibend wirkt. Was in diesem Falle treibt, kann aber doch bloſs der N in Form von Eiweiſs sein. Hier erscheint also die Eiweiſsbildung bei Mangel an P_2O_5, und somit ist ein Widerspruch vorhanden, zu dessen Leg. die vom Vf. mitgeteilten Verss. dienen sollen.

Es wurden zunächst die folgenden Analysen ausgeführt, die sich beziehen I auf Roggen nach starker Salpeterdüngung und II auf Roggen nach starker Kainit- und Superphospatdüngung. Die Pflanzen beider Parzellen waren am 26. Februar ausge-

sät worden und wurden zu den in der Tabelle angegebenen Daten geerntet. Die Resultate waren in Prozenten:

	I	II	I	II	I	II
	12. Mai		24. Juni		17. August	
Roheiweifs	33,6	23,4	9,5	6,5	7,4	5,5
Kohlehydrate und Fett	29,5	35,3	40,5	38,6	46,5	45,6
Rohfaser	14,7	18,2	34,0	39,4	30,6	32,1
Aschenbestandteile	8,3	9,3	5,1	4,5	3,9	3,6
Feuchtigkeit	13,9	13,8	11,9	11,0	11,6	13,2

Man ersieht aus diesen Zahlen, was schon aus den alten, aber nicht veralteten Unterss. von R. ARENDT bekannt ist, dafs das Maximum des Eiweifsgehaltes u. auch der Aschenbestandteile in die erste Periode der Vegetation fällt, dafs die Rohfaser ihr Maximum später erreicht, und dafs die letzte Periode, das Reifwerden der Getreidepflanze, sich auszeichnet durch eine maximale Menge von Kohlehydraten (Stärkemehl).

Neben der Bestimmung von Eiweifs im allgemeinen (Stickstoff mal 6,25) wurde in der ersten Periode auch der Gehalt an wirklichem Eiweifs ermittelt. In beiden Fällen (sowohl nach der Salpeterdüngung als ohne dieselbe) machte das Reineiweifs ungefähr 70% des Roheiweifses aus.

Der nämliche Sachverhalt wie bei den Verss. mit Roggen wurde auch noch an Gras nachgewiesen, das einerseits mit Chilesalpeter, andererseits mit Phosphorsäure reichlich gedüngt wurde. Aus diesen Versuchsresultaten scheint die ungemein rasche Erzeugung von Eiweifsstoffen auch bei relativ wenig verfügbarer Phosphorsäure hervorzugehen, fast in dem Mafse als N (als Salpeter) dazu verfügbar ist, und ohne dafs dabei auf Übergangsstufen, wie nitrierten organischen Stoffen oder Amiden, lange verweilt wird. Besondere Salpeterbestimmungen lehren auch, wie rasch dieser Stoff verschwindet:

	Roggen		Gras	
	Salpeter	Phosphors.	Salpeter	Phosphors.
N als Salpeter	0,44%	0,13%	0,15%	0,06%.

Der Mehrgehalt auf der Salpeterparzelle beträgt nur 6, resp. 2% des Gesamtgehaltes an N, kommt daher kaum in Betracht gegenüber der Menge von Reineiweifs.

Alle diese Thatsachen können natürlich nicht die allgemein angenommene Lehre von der Bedeutung der Phosphorsäure bei der Bildung der Eiweifssubstanzen erschüttern, hier hätten Verss. mit noch viel phosphorsäureärmeren Böden gemacht werden müssen. Diese Verss. wurden dann auch wirklich angestellt und ergaben das erwartete Resultat. Chilesalpeter wirkt viel schwächer oder gar nicht mehr auf die Vermehrung des Gesamtstickstoffs der Pflanze, wenn es wirklich absolut an Phosphorsäure fehlt. Die treibende Wirkung des Stickstoffs darf mithin nur so verstanden werden, dafs unter gewöhnlichen Umständen nicht leicht ein solcher Mangel an Phosphorsäure eintritt, dafs sich die nach der reichlichen N-Düngung stark vermehrenden Pflanzenorgane den nötigen Zuschufs nicht verschaffen könnten. (LVSt. **41**. 433—41. 1/2.)

SACHSSE.

Berthelot und **André**, *Die Rolle des Schwefels in den Pflanzen.* (An. [6.] **25**. 341—63. März 1892. — C. **88**. 184. 1370.) SACHSSE.

Zacharias Donogány, *Hämochromogenkrystalle.* Vf. mischt einen Tropfen defibrinierten Blutes mit einem Tropfen Pyridin auf dem Objektträger, bedeckt mit einem Deckgläschen und untersucht mittels Spektroskop und Mikroskop. Die Blutkörperchen verschwinden, und der Tropfen wird lebhaft braunrot. Im Spektrum

treten zwei Absorptionsstreifen zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien *D* und *E* und zwischen *E* und *b* auf. Wenn man das Blut mit Schwefelammonium reduziert, aber auch ohne dem, entstehen nun bald kleine, hell- oder dunkelbraunrote, sternförmige oder garbenförmige Gruppen von Hämochromogenkrystallen. Die Darstellung derselben gelingt auch mit altem, trockenem Blute, wenn man dasselbe zuvor mit Natronlauge behandelt. Diese das Licht doppeltbrechenden Krystalle sind, sich selbst überlassen, nicht beständig, da das rote Hämochromogen unter Zutritt der Luft sich zuerst an den Rändern in braunes Hämatin umwandelt u. nach einigen Tagen ganz verschwindet. Umschließt man aber den Rand des Deckgläschens mit Canadabalsam, so lassen sich auch die Hämochromogenkrystalle längere Zeit aufbewahren. Die Umwandlung des Hämochromogens in Hämatin kann auch dadurch gezeigt werden, daß man aus dem in einem Probierrohre mit W. verd. defibrinierten Blute mit Pyridin Hämochromogen darstellt. Wenn man die Hälfte in ein zweites Rohr überträgt u. diese mit Luft schüttelt, so sieht man, wie die rote Hämochromogenlsg. in wenigen Minuten braun wird. Dementsprechend verändert sich auch der spektroskopische Befund. (CPh. **6**. 629—30. 14/1. Budapest. Physiol. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Heinrich Rosin, *Ein Beitrag zur Lehre von den Harnfarbstoffen. (Über das sogenannte Uroroseïn, Harnrosa.)* Der erste einer Untersuchung unterworfene Farbstoff war jener rote Anteil der ROSENBACH'schen Reaktion welcher eine wesentliche Rolle bei der Färbung ins Burgunderrote spielt. Diesen Farbstoff kann man nicht nur aus dem Harn, sondern auch aus der Pflanze (und dem Indigoblau) in Krystallen darstellen. Vf. nennt den Farbstoff *Indigorot*. Zugleich konnten auch gewisse unter anderen Namen geführte rote Harnfarbstoffe als Indigorot charakterisiert werden.

Erwärmt man Harn mit HNO_3, so tritt eine rosarote oder rötliche Färbung ein. NENCKI und SIEBER hatten bereits aus gewissen pathologischen Harnen einen roten Farbstoff extrahiert, das Uroroseïn. Harne, die reichlich mit Mineralsäuren (nicht CrO_3) versetzt werden, zeigen beim Stehen in der Kälte, besser noch beim Erhitzen, eine rote Färbung, die in dem mit Tierkohle oder Bleizucker entfärbten Harn noch viel deutlicher eintritt. Der Farbstoff bildet sich aus einer ungefärbten Muttersubstanz durch Einw. einer Mineralsäure in Verb. mit einem Oxydationsmittel, am besten durch HCl oder H_2SO_4 bei Ggw. von Chlorwasser oder Chlorkalklsg., unter Vermeidung eines Überschusses der letzteren; vorteilhaft ist eine Temperatur von 70° C. Rasch und reichlich ist auch die Bildung mittels HNO_3. Nimmt man die erstgenannten Säuren, so wird zunächst der Harn dunkelgrün, schwärzlich oder dunkelblau (Indigobildung aus den Chromogenen), dann tritt die Rosafärbung ein.

Der Farbstoff ist unl. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2, Essigester, dagegen ll. in Amylalkohol. Durch letzteren kann man den Farbstoff aus der Fl. isolieren und durch wiederholtes Ausschütteln in alkal. und saurer Lsg. reinigen. Werden die Filter, welche beim Filtrieren sich rot färbten, mit A. extrahiert, so erhält man gleichfalls den Farbstoff. In diesen Lsgg. erleidet er aber ziemlich schnell Zers. Der Farbstoff hat die Eigenschaften einer Säure u. zerfällt schnell durch Oxydation. Die Salze des Farbstoffes sind farblos; er giebt ein charakteristisches Absorptionsspektrum und ist identisch mit dem Uroroseïn von NENCKI und SIEBER (**83**. 75).

Um die Muttersubstanz des Farbstoffes zu gewinnen, benutzte Vf. Rinderharn, welcher das Harnrosa besonders reichlich bildete. Man fällt den Harn mit Bleizucker, versetzt das Filtrat mit NH_3 u. filtriert. Ein großer Teil des Chromogens findet sich in den Ndd., ein Teil ist im Filtrate. Die Ndd., die bei 70° getrocknet werden, extrahiert man mit absolutem A., entbleit die alkoh. Lsgg. durch H_2S, filtriert und konz. die Lsg. und kann durch fraktionierte Fällung mit Ä. alle Verunreinigungen entfernen. Das Chromogen des Harnrosa krystallisiert aus der alkoh. äth. Lsg. in farb-

losen, durchsichtigen Nadeln, die ll. in W. und A. und unl. in Ä. und Chlf. sind. Über die Natur dieser Substanz wird Vf. noch Mitteilungen machen; vorläufig giebt er nur an, daſs dieselbe keine Ätherschwefelsäure (Scatoxylschwefelsäure) ist.

Das Harnrosa kommt in normalen Harnen nur in geringen Mengen vor; gröſser ist die Menge in pathologischen Harnen. Bei vorwiegender Pflanzenkost ist mehr davon vorhanden, wie bei Eiweiſskost. Pathologisch vermehrt ist das Uroroseïn stets nur bei solchen Kranken, die an einer Stoffwechselerkrankung leiden, auch bei Diabetes, Nephritis, Carcinom. Weitere Mitteilungen folgen. (DMW. **19**. 51—54. 19/1. Berlin. III. Med. Klin.) PROSKAUER.

G. Jawein, *Zur Frage über den Einfluſs des doppeltkohlensauren, resp. citronensauren Natriums, in groſsen Dosen gegeben, auf den Stickstoffumsatz, sowie auf die Menge des „neutralen" Schwefels und der Ätherschwefelsäuren.* Die Stickstoffassimilation sinkt nur dann unter dem Einflusse des Natriumdicarbonats oder des Natriumcitronates, wenn dielben laxierend wirken. Der N-Umsatz wird unter dem Einflusse groſser Dosen beider Salze wenig verändert; zuweilen tritt eine geringe Vergröſserung des Stickstoffzerfalles ein. Dieselben rufen eine geringe Wasserretention hervor; sie wirken also nicht harntreibend. Ferner sind bedeutende Änderungen des Stoffwechsels insofern konstatiert worden, als der „neutrale" Schwefel auf Kosten des sauren Schwefels (also der präformierten H_2SO_4 u. der Ätherschwefelsäuren) des Harnes sich in der Alkaliperiode vermehrt zeigte. Die Beeinflussung des Stoffwechsels scheint in einer Verminderung der Oxydationsprozesse zu bestehen. Die Prozesse der Darmfäulnis scheinen fast gar nicht durch groſse Dosen genannter Salze beeinfluſst zu werden. (Z. Klin. Med. **22**. 43—59. Petersburg.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Julius Rosenthal, *Über die Ausscheidung des subkutan injizierten Morphiums durch den Speichel. (Vorläufige Mitteilung.)* Die Unterss. des Vfs. beweisen, einmal daſs Morphium durch den Speichel in nicht unbeträchtlicher Menge ausgeschieden wird, und dann daſs dasselbe im Körper sich anhäufen kann. Der positive Ausfall der Rk. und die quantitative Bestimmung des im Mageninhalte enthaltenen Morphiums läſst keinen direkten Schluſs auf die Menge des durch die Magenthätigkeit abgesonderten Morphiums zu. Es wird darauf hingewiesen, daſs bei Verdacht einer Morphiumintoxikation der Gerichtsarzt oder Chemiker den jedenfalls leichter, als den Mageninhalt, zu erlangenden Speichel mit Aussicht auf Erfolg zum Gegenstande seiner Unters. machen kann. (Ckl. **14**. 8—10. 7/1.) PROSKAUER.

J. P. Karplus, *Ein Fall von Pikrinsäurevergiftung.* Vf. berichtet über einen Selbstmordversuch mit Pikrinsäure. Der Betreffende hatte 10 g von einer „Pikrinsäure" des Handels genommen, welche 5,8 g reine Pikrinsäure enthielt. Die wesentlichsten Symptome waren Erbrechen, leichter Druckschmerz im Epigastrium, starker Schweiſsausbruch, leichter vorübergehender Collaps, kurze Zeit dauernde Anurie, Dysurie und Tenesmus, sowie Ikterus.

Die Pikrinsäure wird vom Darmkanal aus in die Blutbahn aufgenommen; im Blute läſst sie sich leicht nachweisen. Sie durchtränkt dann alle Gewebe und ruft die intensive, in jedem Falle vorhandene Gelbfärbung hervor. Die Ausscheidung der Pikrinsäure erfolgt hauptsächlich durch den Harn, in welchem Vf. kein Albumen fand, welches von anderen Autoren nach Pikrinsäureintoxikation darin nachgewiesen werden konnte. Die Dosis letalis der Säure ist noch nicht bekannt. Aus dem Harn kann man direkt ohne vorheriges Ansäuern die Pikrinsäure mit Ä. ausschütteln, und durch die bekannten Rkk. nachweisen. Sie muſs also zum gröſsten Teil im Harn frei u. nicht an Alkali gebunden vorhanden sein. Kocht man den mit Ä. erschöpften

Harn mit HCl, so giebt derselbe wieder an Ä. Pikrinsäure ab, woraus hervorgeht, dafs diese zum Teil als Ätherschwefelsäure enthalten war. Die Verss. ergaben, dafs beim Menschen eine beträchtliche Vermehrung der Ätherschwefelsäuren nach Einführung von Pikrinsäure stattfindet.

Um eine Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure im Organismus festzustellen, wurden etwa 2 l des Pikrinsäureharnes eingedampft, der Rückstand mit A. aufgenommen, die h. alkoh. Lsg. filtriert, der A. verjagt und die verbleibende wss. Lsg. nach dem Ansäuern mit Ä. wieder ausgeschüttelt, bis der letztere nicht mehr gelb gefärbt war. Die wss. Lsg. kochte Vf. dann mit HCl, extrahierte wieder mit Ä. und dampfte das äther. Extrakt zur Trockne ein. Dieser Rückstand, welcher die Pikraminsäure enthalten mufste, wurde mit Kaliumnitrit und H_2SO_4 behandelt, um die Amidogruppen in Azogruppen überzuführen. Die azotierte alkal. Lsg. gab mit β-Naphtollsg. eine tief dunkle Färbung, woraus Vf. auf das Vorhandensein primärer Amidogruppen schliefst. Da aus dem normalen Harn in Ä. keine Amidogruppen übergehen, so ist damit die Ggw. der Pikraminsäure bewiesen. (Z. klin. Med. **22**. 210—19. Wien. I. Med. Klinik.) PROSKAUER.

C. Binz, *Drei Fälle von Vergiftung durch Atropin.* Vf. berichtet über drei Vergiftungsfälle durch Atropin und über die Wirkung desselben und des Morphins. Aus den Darlegungen geht hervor, dafs diese Wirkung im Anfange und bei nicht übermäfsigen Gaben eine gegensätzliche ist, und dafs unter gewissen Umständen das eine das Gegengift des anderen sein kann (**92**. I. 541). (Ckl. **14**. 25—35. 14/1. Bonn.) PROSKAUER.

A. Freudenberg, *Ödematöse Schwellung des Präputiums als Nebenwirkung des Antipyrins.* Bekannt sind diejenigen Nebenwirkungen des Antipyrins, welche sich auf der Haut abspielen und z. B. masern- und scharlachähnliche Exantheme hervorrufen. Vf. berichtet über einen Fall, wo selbst nach geringen Dosen (0,5 g) von Antipyrin eine ödematöse Schwellung des Präputiums auftrat. (Ckl. **14**. 97—99. 4/2. Berlin.) PROSKAUER.

R. v. Jaksch, *Beitrag zur Kenntnis der akuten Phosphorvergiftung des Menschen.* Bei der akuten Phosphorvergiftung wird die Zahl der im Blute zirkulierenden roten Blutzellen vorübergehend vermehrt. Das im Blute kreisende Eiweifs bleibt dabei normal (23,67 g in 100 g Blut und 8,21 g in 100 g Serum); auch D. zeigte normale Werte. Diese, sowie noch manche andere Erscheinungen sprechen dafür, dafs durch die Phosphorvergiftung das Blut als solches nicht alteriert wird. Durch diese Vergiftung wird aber die Alkaleszenz des Blutes häufig enorm vermindert; so ergab sich in einem Falle eine Alkaleszenz von 36 mg NaOH (normal 260—300 mg), in einem zweiten 200 mg NaOH. (DMW. **19**. 10. 5/1. Prag.) PROSKAUER.

J. Sailer, *Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Oubains.* Das Glykosid Oubain, $C_{30}H_{46}O_{12} + 7$ aq., krystallisiert in rektangulären Blättchen, ist geruchlos, bitter, wl. in k., ll. in sd. W. und verd. A., unl. in Ä. u. Chlf. Es scheint in erster Linie auf das Herz zu wirken, dessen Aktion nach subkutaner oder intravenöser Injektion von verd. wss. Lsgg. anfangs verlangsamt, nachher beschleunigt ist. Bei Injektion grofser Gaben tritt Vaguslähmung ein. Wie andere muskellähmende Gifte, hat auch das Oubain emetische Wirkung. Auf das Zentralnervensystem scheint es keinen wesentlichen Einflufs zu haben. (NRm. 1892. Nr. 5; FM. **11**. 23—24. 1/1.) PROSKAUER.

C. Raimondi und **A. Mariottini**, *Hypnotische Wirkungen von Trional und Tetronal.* Das Trional I u. das Tetronal II unterscheiden sich von dem Sulfonal III in folgender Weise:

I $C_2H_5>C<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{matrix}$ II $C_2H_5>C<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ III $CH_3>C<\begin{matrix}SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{matrix}$.

Vf. hat die hypnotischen Wirkungen von beiden Stoffen zunächst an Tieren untersucht u. teilt dann auch klinische Beobachtungen und Verss. mit. Aus diesen Verss. geht hervor, dafs das Trional und Tetronal im Vergleich mit dem Sulfonal eine stärkere hypnotische Wirkung besitzen, so dafs $^1/_2$ oder $^2/_3$ der Dose von Trional oder Tetronal dieselbe Wirkung haben, wie die ganze Dose Sulfonal. Diese stärkere Wirkung folgt auch daraus, dafs beide Stoffe in vielen Fällen noch da gewirkt haben, wo das Sulfonal versagt hat. Im Ganzen ist für den therapeutischen Gebrauch das Trional dem Tetronal vorzuziehen. (ACF. **16**. 321—62. Dezember 1892.) SACHSSE.

E. Baumann, *Die Ätherschwefelsäureausscheidung bei Cholerakranken.* Vf. hat kürzlich die Ansicht geäufsert (als Anmerkung zu der Arbeit von SCHMITZ, S. 61), dafs bei Cholerakranken die normalen Fäulnisprozesse aus dem Darme verschwinden, auf Grund einer Mitteilung von POUCHET, der die Ätherschwefelsäureausscheidung (im Reaktionsstadium) bis auf ein Minimum zurückgehen sah. Nach neuen, von G. HOPPE-SEYLER gemachten Erfahrungen findet aber keine Abnahme, sondern eine Vermehrung der Ätherschwefelsäureausscheidung bei Cholera statt, was auf der reichlichen Bildung von Indol durch die Kommabacillen beruht. Wenn mit diesen und anderen Erfahrungen die Beobachtungen von POUCHET in Einklang zu bringen sind, so kann das wohl nur geschehen, wenn man annimmt, dafs der von POUCHET untersuchte Harn einer Zeit entsprach, in welcher eine Resorption vom Darme aus wenig oder gar nicht stattfand. In keinem Falle ist das von POUCHET beobachtete Zurückgehen der Ätherschwefelsäuren im Reaktionsstadium in Beziehung zu bringen mit dem von SCHMITZ gefundenen Verschwinden der Ätherschwefelsäuren aus dem Harne, nachdem reichliche Mengen von frischem Käse in der Nahrung aufgenommen worden sind. (Z. **17**. 511—12. 17/1. Freiburg i. B.) SACHSSE.

A. Bernheim, *Beiträge zur Chemie der Exsudate und Transsudate.* Vf. teilt 51 Krankengeschichten, 148 Bestimmungen des Eiweifsgehaltes und 73 Messungen von D. der Transsudate u. Exsudate verschiedener Krankheitsgruppen mit (Pleuritis, Tuberkulose, Peritonitis, Pericarditis, Nephritis, Lebercirrhose und dergl. mehr). Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Das Verhältnis zwischen D. und Eiweifsgehalt in den genannten Fll. ist bereits von REUSS festgestellt worden. Derselbe berechnet den letzteren (E) aus D. nach der Gleichung:

$$E = {}^3/_8\,(D. - 1000) - 2.8.$$

Vf. fand, dafs man aus D. einen Eiweifsgehalt durch Rechnung findet, welcher dem Durchschnittswerte entspicht, wie ihn eine gröfsere Anzahl direkter Wägungen für die betreffende D. ergiebt. Dagegen sind im einzelnen Falle zum Teil erhebliche Differenzen möglich, welche (im absoluten Sinne) für die Exsudate gewöhnlich gröfser, als für die Transsudate sind.

Die Kenntnis des Eiweifsgehaltes und von D. allein giebt uns nur in relativ wenigen Fällen einen sicheren Aufschlufs über die Natur des vorliegenden Krankheitsprozesses. Dagegen ist sie ein vortreffliches Hilfsmittel, welches, neben den anderen Untersuchungsmethoden angewandt, über die die klinische Medizin verfügt, für viele Fälle sowohl in diagnostischer als prognostischer Hinsicht von grofser und wertvoller Bedeutung sein kann. (VAr. **131**. 274—303. Zürich. Med. Klin.) PROSK.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Luzi, *Graphitoid.* Vor mehreren Jahren hat Sauer (ZDG. **37**. 441) ein eigentümliches kohliges Mineral beschrieben, das den färbenden Bestandteil eines aus

Glimmerschiefern, Gneifsen und Quarzitschiefern bestehenden Schichtensystems im sächsischen Erzgebirge bildet. SAUER hat dieses Mineral als *Graphitoid* bezeichnet. Vf. hat diese Substanz ebenfalls isoliert und zunächst gefunden, dafs sie amorph ist. Allerdings findet man bei starken Vergrößerungen kleine Partien des Graphitoids, deren einzelne Teile nicht wie die der Hauptmasse eine ganz zerlappte, durchaus ungerade und unregelmäfsige, sondern eine teilweise geradlinige, manchmal an Krystallform erinnernde Umrandung aufweisen. Es sind dies wohl Absonderungsformen, wie man sie ähnlich auch in Dünnschliffen von Steinkohlen sehen kann.

Die chemische Analyse zweier in etwas verschiedener Weise aus dem Gesteine isolierter Proben des Graphitoids ergab, auf aschefreie Substanz bezogen:

C	99,02	98,82
H	0,54	0,30

Der Rest ist etwas Sauerstoff, Stickstoff war nicht vorhanden. Die Analyse, die SAUER von dem Graphitoid giebt, stimmt, wenn sie richtig berechnet wird, mit den Analysen des Vfs. vollständig überein, u. danach ist allerdings die Auffassung SAUER's vom Graphitoid, als eines amorphen Graphits, hinfällig, denn die Analysen zeigen, dafs das Graphitoid kein reiner Kohlenstoff ist, sondern nichts anderes, als eine sehr C-reiche Kohle, die wie jede andere Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Es dürfte wohl zweckmäfsig sein, wenn man den Begriff des Graphitoides erweiterte und alle die kohligen Substanzen, die ihrem C-Gehalte nach zwischen dem Anthracit und Graphit, resp. Graphitit stehen, d. h. deren Gehalt an C über 95 und unter 100% beträgt, u. die demnach auch H u. O oder N enthalten, als Graphitoid bezeichnete. (BHZ. **52**. 11—13. 13/1. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

F. W. Clarke und **Charles Catlett**, *Ein platinhaltiges Nickelerz von Canada.* Ein canadisches Erz von Sudbury mit 35,29% Ni und 5,2% Cu erwies sich als ein Gemisch einer grauen Substanz von rötlichem Farbenton mit etwas Kupferkies, Spuren von Pyrit und wenig Quarz. Die stahlgraue derbe M. ändert sich an der Luft sehr schnell; gut ausgesuchte Stücke derselben enthielten 41,96% Ni, 15,57% Fe, 1,02% SiO_2, 0,62% Cu und 40,80% S. Nach Abzug des Quarzes und des aus dem Kupfergehalt berechneten Kupferkieses ergiebt sich die Zus. des Nickelerzes zu 43,18% Ni, 15,47% Fe und 41,35% S, was ziemlich genau der Formel Ni_3FeS_5 entspricht. Das Erz ist demnach als *eisenhaltiger Polydymit* anzusprechen; D. desselben ist 4,541. Das Erzgemisch, in welchem der Polydymit gefunden wurde, ist platinhaltig und enthält 0,0060—0,0240% Platin. Das Platin ist wahrscheinlich als *Sperrylith* in dem Erzgemisch enthalten. Für die Platinbestimmung wurden durch Behandlung mit HNO_3 die Sulfide gelöst, der Rest auf Zusatz von Silber mit Blei abgetrieben und das Silber durch H_2SO_4 entfernt. (U. S. Geol. Survey. Nr. 64; ChN. **67**. 53—54. 3/2.) BODLÄNDER.

F. Ulrich, *Über die Entdeckung, das Vorkommen und die Verbreitung der Awaruit genannten Nickeleisenlegierung an der Westküste der Südinsel Neu-Seeland.* Das 1885 von SKEY im Sande der Big Bay entdeckte Mineral, Ni_2Fe, Awaruit, nach dem Fundorte benannt (H. = 5, G. = 8,1), war nach seiner Herkunft unbekannt, doch galt es als mutmafslich tellurisch. Da sich aber das Nickeleisen von Oktibeha in Amerika als meteorisch herausgestellt hat, schien auch eine weitere Nachforschung nach Awaruit geboten. Diese hat nun den zweifellos terrestrischen Ursprung desselben ergeben; sein Muttergestein ist ein Peridotit, bezw. aus diesem hervorgegangener Serpentin, in welchem dieses sonach erste und einzige bekannte tellurische Nickeleisen neben Chromit u. Picotit in kleinen Körnern vorkommt. Peridotit und Serpentin sind in den Red Hills und der Olivine Range häufige Ge-

steine, die in den Red Hills Berge bis zu 2000 ′ Höhe zusammensetzen. Der Peridotit führt neben Olivin hauptsächlich Enstatit, er wird von Gabbro, Augitporphyr und Labradoritporphyr durchbrochen; der Serpentin ist mannigfachster Ausbildung fähig und verschieden gefärbt, als farbloser Serpentin, Antigorit, gemeiner Serpentin mit und ohne Granat, als lichtgrüner, sehr dichter, fast nephritähnlicher Serpentin. Mit diesen Gesteinen ist der Awaruit vom Cascade River bis zu Awarua Bay in Flufsbildungen nachgewiesen, in denen er z. B. im Gorge River Sande sich neben Chromit, Magnetit, Picotit bis zu 45% anreichern kann. (Quart. Journ. Geol. Soc. **46**. 619. — MJa. 1892. I. 317—18. Ref. BEHRENS.) SAUER.

Carl Lüdecke, *Gesteine und Böden der Muschelkalkformation in der Gegend von Göttingen.* Die Formation des Muschelkalkes, soweit dieselbe bei Göttingen ausgebildet ist, zerfällt in drei Stufen: 1. *Wellenkalk*, der meist mit spärlichem Grase oder prächtigem Buchenwalde bestandene Abhänge bildet, während an Stellen, wo die Oberfläche weniger geneigt ist, auch Ackerbau mit zweifelhaftem Erfolge betrieben wird. 2. *Mittleren Muschelkalk*, oder die *Anhydritgruppe*, welcher flachgeneigte Abhänge bildet, die wegen ihres guten Bodens für die landwirtschaftliche Benutzung gesucht sind. 3. *Oberen Muschelkalk*, der in die zwei Abteilungen: a. den *Trochiten-* oder *Encrinitenkalk* und b. die *Thonplatten* oder den *Nodosenkalk* zerfällt. Der Trochitenkalk bildet steile, steinige Abhänge, die wie die des Wellenkalkes mit spärlichem Grase oder mit Wald bedeckt sind. In Lagen mit geringerem Gefälle wird auch hier Ackerbau mit nur zweifelhaftem Erfolge betrieben, da der Boden leicht und meist auch sehr flachgrundig ist. Aus dem Nodosenkalke geht bei schwachem Gefälle ein schwerer kräftiger Thonboden hervor, der gutes Ackerland liefert.

I. Untersuchung der Gesteine. A. Chemische Unters. der in sd. konz. HCl l. Bestandteile der Gesteine. B. Menge und mineralogischer Bestand des in verd. HCl unl. Rückstandes. Aus beiden Abschnitten können hier nur einige Beobachtungen über die mineralogische Natur des Rückstandes angeführt werden. Von allen Mineralien, welche in den Gesteinen des Muschelkalkes als zufällige Beimengungen vorkommen, ist der Quarz am verbreitetsten. Neben dem Quarz wurden Glimmer, Feldspäte, Zirkon, Rutil, Turmalin, wahrscheinlich Augit oder Hornblende etc. und auch vulkanische Gläser beobachtet. Nach den Formen, in denen der Quarz vorkommt, glaubt Vf., dafs derselbe an Ort und Stelle durch Ausscheidung aus der Lsg. entstanden ist.

II. Untersuchung der Ackerböden. SPRENGEL definiert in seiner Bodenkunde Kalkböden als solche, welche 30—75 Calciumcarbonat enthalten. Solchen enormen Kalkgehalt haben die vom Vf. untersuchten Böden meist nicht aufzuweisen, im Gegenteil ist der Kalkgehalt derselben mitunter ein ganz minimaler. Die meisten Böden der Muschelkalkformation werden also nicht unter diese Definition der Kalkböden fallen. Die mechanische Zertrümmerung erfolgt bei dem Wellenkalke derart, dafs die Platten in immer kleinere Stücke zerfallen. Der Boden dieses Horizontes enthält deshalb immer eine bedeutende Menge Steine in allen Korngröfsen. Die Verwitterung derselben schreitet nur sehr langsam fort, so dafs die Ackerkrume nur wenig tief und stets reich an Steinbrocken ist. Sie geht meist schon in einer Tiefe von 10—15 cm in bröckliges Gestein über, dessen Zwischenräume mit dem aus der Krume ausgeschwemmten feinen Material erfüllt sind. Die im eigentlichen Wellenkalke vorhandenen festen Bänke verwittern noch schwerer als der eigentliche Wellenkalk.

Die Gesteine des mittleren Muschelkalkes verwittern, da sie mehr mergelig und thonig sind, viel leichter als die aller übrigen Abteilungen, die daraus entstehenden Böden sind daher tiefgründig, feinkörnig und meist ganz frei von gröfseren Steinen. Die Gesteine des Trochitenkalkes zerfallen in Plattenstücke, die sich dann durch Ab-

wittern der Oberfläche weiter zerkleinern. Die Böden sind deshalb arm an kleinen Steinen, aber reich an sehr grofsen Plattenstücken. Die Gesteine der Thonplatten stehen in ihrem Verhalten bei der Verwitterung zwischen denen des Wellenkalkes und des Trochitenkalkes. Entsprechend diesen Verwitterungsverhältnissen sind die Böden des Wellenkalkes auf ursprünglicher Lagerstätte arm an Feinboden, und die Böden des mittleren Muschelkalkes enthalten die höchsten Mengen Feinboden. Bei den Böden des Trochitenkalkes schwankt der Feinbodengehalt wegen der vielen grofsen Plattenstücke sehr beträchtlich, und die Thonplatten liefern einen schweren Boden, der sich von dem des Wellenkalkes vorteilhaft durch seinen höheren Gehalt an Feinerde unterscheidet.

Es folgen nun in unserer Quelle die Angaben über die chem. Beschaffenheit der Böden, die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten, Beobachtungen über Volumgewicht u. Wasserkapazität etc., die wir hier übergehen müssen, um aus den zusammenfassenden Betrachtungen des Vfs. noch einiges mitteilen zu können. Die Formation des Wellenkalkes bildet nach der topographischen Gestaltung ihrer Oberfläche drei deutlich von einander unterschiedene Bodengruppen. 1. Böden der Hochflächen und sanft geneigten Abhänge. 2. Böden der Steilabhänge. 3. Schwemmböden im Thale. Die Böden unter 1 sind die schlechtesten Ackerböden des Muschelkalkes und stehen hart an der Grenze der landwirtschaftlichen Brauchbarkeit. Ihr Hauptkennzeichen sind viel Steine und wenig Feinboden (34—44%), der als mäfsig schwerer Thonboden bezeichnet werden mufs. Die nicht ungünstige Zus. dieses Feinbodens läfst vermuten, dafs an Stellen, wo derselbe nicht zu stark mit Steinen vermischt ist, und wo der Untergrund nicht zu ungünstigt ist, immer noch lohnender Ackerbau getrieben werden kann, derartige Stellen sind aber sehr selten. In den meisten Fällen ist die Ackerkrume reich an Steinen und der Untergrund besteht schon in 15—20 cm Tiefe aus zerklüftetem Gestein, dessen Ritzen mit dem aus der Krume ausgeschwemmten Teilen erfüllt sind. Das Regenwasser versinkt darin sehr schnell und nur die tiefwurzelnden Leguminosen können hier gegen die Trockenheit ankämpfen.

Sind die Flächen stärker geneigt oder nehmen an der Bildung des Bodens die festen Bänke des Wellenkalkes: Oolith-, Terebratel- und Schaumkalkbänke, Anteil, so kann nur Waldboden entstehen. Die besten Böden der Wellenkalkformation sind die in den Thälern liegenden Schwemmlandböden. Es sind dies milde bis schwere kalkhaltige Thonböden mit viel Feinbodengehalt (76%) und reich an Pflanzennährstoffen.

Die milden Gesteine des mittleren Muschelkalkes bilden einen feinkörnigen, tiefgründigen und mäfsig schweren Boden, der 90—100% Feinboden enthält. Der Untergrund ist der Ackerkrume fast vollständig gleich und ermöglicht eine rationelle Tiefkultur. Da auch die Wasserkapazität günstig ist, die chemische und physikalische Zus. aber als sehr günstig bezeichnet werden mufs, so folgt hieraus, dafs der Boden für den Anbau aller Früchte und für intensive Kultur gut geeignet ist.

Das Gestein des Trochitenkalkes tritt in dünneren und dickeren Bänken (bis 2 m Mächtigkeit) auf, aus denen ein flachgründiger, lösartiger Boden von dunkelbrauner Farbe und eigentümlicher Krümelstruktur hervorgeht. Da ferner seine chemische Konstitution mangelhaft ist, so bildet er einen Ackerboden geringster Qualität. Dort, wo der Boden sehr flachgründig ist, ist er ebenso schlecht wie der flachgründige Wellenkalk, wo er tiefgründig ist, mag er wohl um eine Kleinigkeit besser sein. Die auf den Trochitenkalk folgenden *Thonplatten* bilden in Lagen mit schwachem Gefälle einen kalkhaltigen Thonboden aus mit 85—86% Feinboden, dessen Zähigkeit durch beigemengten Kies und Steine in günstiger Weise gemildert ist, während die erhitzende Wirkung des Kalkes durch den Thon aufgehoben wird. Die Wasserbestimmungen zeigen deutlich, dafs der Thonplattenboden zur Zeit des Über-

flusses an W. sehr grofse Mengen aufspeichern und festhalten kann, weshalb auch die auf ihm wachsenden Pflanzen in trockenen Zeiten weniger Not leiden, als auf anderen Böden des Muschelkalkes. Nächst den Böden des mittleren Muschelkalkes ist der Thonplattenboden der beste der Formation, viel besser als der des Trochitenkalkes u. Wellenkalkes, ein geborener Weizenboden. (ZHa. **65**. 219—348.) SACHSSE.

A. Lacroix, *Über Einschlüsse der Trachyte des Mt. Dore.* Die in den Trachyten als Einschlüsse vorkommenden, nicht näher bezeichneten Gesteine stammen offenbar von Tiefenkontakten u. setzten sich aus Quarz, Orthoklas, Andalusit, Sillimanit u. Cordierit zusammen; die Einwirkung des glutflüssigen trachytischen Magmas erstreckte sich lediglich auf Quarz und Orthoklas, welche resorbiert und durch neugebildeten Orthoklas, Tridymit, Hypersthen und Spinell ersetzt wurden. (Cr. **112**. 253. — MJa. 1892. 294—95. Ref. BEHRENS.) SAUER.

Joh. Petersen, *Beiträge zur Petrographie von Sulphur Island, Peel Island, Hachijo, Mijakeshima.* Die hier genannten Inseln liegen auf einer von Tokio nach den Marianen hin streichenden Vulkanspalte. *Sulphur Island* mit seinem 600′ hohen Vulkan besteht aus vitrophyrischem Andesit mit Olivin und Hypersthen von zum Teil normaler Struktur (Analyse 1) oder bimssteinartiger Ausbildung (Analyse 2) und aus Tuffen von Andesit. — *Peel Island.* Nach Y. KIKUCHI sind Hypersthenandesite vorherrschend, deren porphyrische Einsprenglinge von rhombischem Pyroxen zum Teil in Bastit u. Chlorit umgewandelt sind. Auch *Bronzit-Limburgit* (Boninit) ein Glasbasalt mit Bronzit, Olivin und wenig Augit, wurde gefunden. Das Glas ist feldspatig u. zuweilen entsprechend entglast, wobei die Feldspatmikrolithe in Form der bekannten rhombischen Tafeln erscheinen. Die Analyse der zuweilen 1 cm grofser rhombischen Pyroxene ergab KIKUCHI die Werte 3. Eine Analyse der Limburgite lieferte nach PETERSEN 4; nach KIKUCHI eine solche von einem dunkel perlitischen Gestein mit rhombischen Feldspatmikrolithen von Kurose auf Ototoshima, Bonin Inseln) das Resultat 5. — *Hachijo.* Augitandesite anscheinend vorherrschend und die beiden 2000′ hohen Vulkane aufbauend; das Fehlen von Hornblende und Glimmer, sowie das Vorkommen von Kalifeldspateinsprenglingen ist für diese Gesteine bezeichnend. *Mijakeshima.* Auch hier sind Augitandesite das Hauptgestein, ihr Feldspat ist anscheinend Anorthit, der Pyroxen zum Teil Hypersthen. Eine überaus merkwürdige Abänderung des Andesits, der *Mijakit*, ist durch häufige Beimengung eines im Dünnschliff rotbraun durchsichtigen, babingtonitähnlichen, wahrscheinlich triklinen Augites ausgezeichnet. Dieser bildet nur kleine Krystalle neben braunem Pyroxen, Plagioklas und Glas in der Grundmasse, während Plagioklas, Augit, Hypersthen und Biotit die Einsprenglinge darstellen, in Hohlräumen aber Tridymit auskrystallisierte. Unter 6. ist die von PETERSEN ausgeführte Bauschanalyse dieses eigentümlichen Andesites wiedergegeben.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.
1.	61,28	18,16	5,97	1,76	Spur	0,79	3,55	5,51	2,75	1,72
2.	58,87	17,23	9,96		—	0,77	2,96	6,21	2,92	0,61
3.	55,04	0,88	9,40		0,18	32,65	1,55	Cr_2O_3 = 0,49		0,45
4.	53,92	17,98	4,88		—	4,57	7,59	3,92	1,14	4,64
5.	53,18	16,18	10,30		—	12,75	5,12	2,06	0,35	5,54
6.	50,87	21,98	5,85	5,09	1,45	1,38	9,12	2,85	0,22	0,43

(Jahrb. Hambg. Wissensch. Anst. **8**. 1—58. — MJa. 1892. I. 311—13. Ref. MÜGGE.) SAUER.

E. David und **W. Anderson**, *Leucitbasalte von Neu-Südwales.* Es ist als ein Fortschritt der petrographischen Wissenschaft zu bezeichnen, dafs man die Entdeckung einiger Leucitgesteinsvorkommnisse in geologisch bisher wenig bekannten

Gebieten nicht mehr als ein wissenschaftliches Ereignis feiert, wie das früher geschah, sondern lediglich als eine selbstverständliche Erweiterung unserer Kenntnisse betrachtet. Von diesem letzteren Gesichtspunkte aus ist es interessant, jetzt zu wissen, daſs Leucitbasalte neuerdings in Neu-Südwales an 2 etwa 40 miles von einander liegenden Punkten, nämlich am Byrock Mountain und sodann in einer El Capitan genannten Hügelgruppe am Rande der das Innere des Landes erfüllenden Kreidescholle nachgewiesen worden sind. Die makroskopisch nur Glimmer erkennen lassende Masse besteht aus Leucit, Olivin, Magnetit, (?) Nosean u. Glas, die von H. MINGAYE ausgeführten Analysen lieferten folgende Werte 1. für Byrock, 2. für El Capitan.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Glühverl.
1.	46,43	15,99	15,04	9,27	1,74	6,93	0,51	0,73	3,20
2.	47,31	18,51	14,56	7,57	2,28	6,14	0,98	0,55	2,31

Diese Zus. erinnert an jene der Vesuvlaven von 1631 u. 1868. (Rec. geol. surv. New-South-Wales 1. 3. 153—72. — MJa. 1892. I. 316—17. Ref. MILCH.) SAUER.

Lacroix, *Über die vulkanischen Gesteine von Martinique und Saba.* Gleich Guadeloupe weist Martinique Hypersthen führende und basaltische Andesite auf; sie führen bisweilen Quarzeinschlüsse mit Augitkränzen, daneben epigenen, auf Kosten der glasigen Grundmasse entwickelten Quarz, der bald in Flecken von unbestimmtem Umriſs, bald in zahlreichen Sphärolithen, selbst in Körnchen mit mikrogranitischer Verwachsung vorkommen soll. Derartige Bildungen werden sogar aus sehr basischen, d. h. echten Olivin führenden Feldspatbasalten dieser Insel erwähnt. (Sollte man es nicht mit fremden Einschlüssen zu thun haben? Das lieſse sich allerdings nur durch gründliche Unters. an Ort und Stelle entscheiden. SAUER.) Die vulkanischen Gesteine der Insel Saba von ähnlicher Zus., nur nicht Hypersthen führend, enthalten gleichfalls Quarzkörner, die für Fremdkörper gehalten werden (das macht die Fremdlingsnatur auch aller übrigen Vorkommnisse dieser Art hier wahrscheinlich). (Cr. **111**. 71. — MJa. 1892. I. 318—19. Ref. BEHRENS.) SAUER.

G. H. Williams, *Die Grünschiefergebiete von Menominee und Marquette in Michigan, ein Beitrag zur Dynamometamorphose der Gesteine.* In der Umgebung des Lake Superior trifft man sogenannte Grünschiefer zum Teil in Verbindung mit Graniten recht häufig an, in den Komplexen am Menominee River konnte deren ehemals eruptive Natur unschwer noch nachgewiesen werden, während die Grünschiefer bei der Stadt Marquette intensiver verändert und darum schwieriger auf ihre ursprüngliche Zus. und Natur zurückgeführt werden konnten. An ursprünglichen Gesteinstypen wurden folgende Gesteine erkannt: Olivingabbro, Gabbro, Diabas, Olivindiabas, letzterer durchsetzt als jüngstes Gestein in dem Gebiet von Marquette sowohl die anderen Grünsteine als auch die Granite. In den bald mehr, bald weniger schieferig umgewandelten Gesteinen mit Chlorit-, Uralit- und Quarzalbitneubildung war auch zum Teil noch ophitische oder porphyritische Struktur erkennbar. Übrigens gelang es sogar, noch glasige Saalbänder für gewisse Diabase nachzuweisen. Die Leichtigkeit, mit welcher Augit in Hornblende, vielleicht sogar von kompaktem Habitus übergeht, macht es fraglich, ob die hier so verbreiteten Diorite alle primär sind; doch sind solche sicher vorhanden. Die Diorite werden ohne Rücksicht darauf unterschieden als solche mit Gabbrotypus als körniger Diorit mit blaſsgrüner, vielleicht sekundärer Hornblende und als Quarzdiorit, wohl in Verband mit Granit auch als Hornblendegranitit zu bezeichnen, und Dioritporphyr. — Den ursprünglichen Schalsteinen etwa entsprechende Tuffe treten im Norden von Marquette auf. Die *Granite* des Gebietes, in Gängen als Granit- u. Quarzporphyr, sind gleichfalls durch Gebirgsdruck schieferig geworden und zum Teil in deutliche *Augengneiſse* umgewandelt.

Als ursprüngliche Bestandteile aller hier auftretenden Gesteine werden angeführt: Orthoklas (Granit, Porphyr), Oligoklas (Granit), Labradorit (Grünsteine u. Diabase), Quarz (Granit und Porphyr, Diabas und Diorit fraglich), Muscovit (vereinzelt im Granit), Biotit (Granit und Diabas, für Diorit fraglich primär), braune Hornblende (Grünsteine, die grüne Hornblende derselben wohl meist sekundär), Diallag (Gabbro), Augit (Diabas), Olivin (Gabbro und Diabas), Turmalin (Granit u. Porphyre), Sphen (Granit u. Diorit), Orthit (Granit), dazu noch in der bekannten Verbreitung Zirkon, Apatit, Magnetit, Ilmenit.

Die Schieferstruktur der Grünsteine wird meist durch Neubildung u. Anordnung von Uralit, Chlorit, Sericit und Biotit erzeugt, abgesehen von den Erscheinungen der durch Druck bewirkten Kataklase.

Als lediglich durch Gebirgsdruck neugebildete Mineralien der sauren u. basischen Reihe werden genannt: Albit, Mikroklin, Saussurit, Epidot, Granat, Quarz, braune(?) und grüne Hornblende, Muscovit, Sericit, Rutil, Anatas, Sphen. Oft setzte sich der Pyroxen erst in kompakte, dann in faserige Hornblende um; Mineralneubildungen der reinen Verwitterung sind: Chlorit, Talk, Serpentin, Calcit, Dolomit, Limonit, Pyrit. Aus der Reihe der 12 von Riggs ausgeführten Analysen seien folgende hier angeführt: 1. bezieht sich auf *frischen Gabbro* der *Sturgeon* Falls; 2. auf lichtgrauen, fettig sich anfühlenden *Schiefer* von dort; 3. auf *Gabbrodiorit* vom Lower Quinneseebecken; 4. auf dessen *schieferige* Abänderung; 5. auf *Diabasgrünstein*, noch massig, aber vollkommen uralitisiert; 6. auf eine dunkelfarbige, *grünschieferige Einlagerung* in demselben; 7. auf *Granitporphyr* vom Horse Race; 8. auf *Augengneis*; 9. auf *schieferigen Porphyr* von dort, 10. (von W. F. Hillebrand analysiert) auf *Quarzporphyrtuff* aus West Ridge Street (Marquette).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2
1.	51,46	14,35	3,90	5,28	9,08	9,54	2,92	0,24	3,30	0,20
2.	45,70	16,63	4,63	3,89	4,28	9,57	0,55	3,22	4,70	5,95
3.	47,96	16,85	4,33	4,17	13,25	9,15	1,25	0,30	2,89	0,08
4.	49,19	18,71	5,03	4,04	5,92	7,98	1,44	0,77	5,05	1,82
5.	43,80	16,08	9,47	10,50	7,81	6,54	1,96	0,34	3,99	0,08
6.	44,49	16,37	5,07	5,50	7,94	7,50	2,59	0,56	4,90	5,38
7.	54,83	25,49	1,61	1,65	6,08	1,96	5,69	1,87	1,18	0,18
8.	67,77	16,61	2,06	1,96	1,87	1,26	4,35	2,35	1,69	0,19
9.	66,69	16,69	2,06	0,93	1,40	1,15	2,46	5,23	1,70	1,42
10.	76,99	13,92	0,45	0,77	0,32	1,12	0,56	3,65	2,35	—

10. enthält Spuren von MnO, Li_2O, P_2O_5. (Bull. U. St. Geol. **62**. 1—217. — MJa. 1892. I. 322—26. Ref. Traube.) Sauer.

H. Lechleitner, *Neue Beiträge zur Kenntnis der dioritischen Gesteine Tirols.* Vorliegende Unters. betrifft drei bisher unbekannte Gesteinsvorkommnisse, das eine von Valsugana, zwei andere von Vahrn am Eisack stammend. Das erstere Gestein bildet anscheinend eine Lagermasse im Schiefer (was für Schiefer? D. Ref.) in der Schlucht La Presa, nördlich von Campiello, gleicht makroskopisch einem feinkörnigen Granite u. erweist sich im mikroskopischen Befund zusammengesetzt aus: Plagioklas (wahrscheinlich Labrador), Biotit, Hornblende, Quarz und Orthoklas, welche beide den zuletzt ausgeschiedenen Kitt bilden, während die Plagioklase idiomorph entwickelt sind; hierzu kommen noch Titanmagneteisen, Apatit, Zirkon und reichlich sekundärer Chlorit. Das Gestein ist ein Quarzglimmerdiorit und ähnelt dem Vorkommen von Klausen.

Das zweite Vorkommen von Vahrn, im Schalderer Bach gesammelt, ist grobkörniger wie voriges und erinnert in seinem Habitus an Gabbro. Es besteht aus Plagioklas, diallagartigem und rhombischem Pyroxen, gemeiner grüner u. uralitischer

Hornblende, chloritisiertem Biotit, Titaneisenleukoxen, Apatit, Zirkon, Orthoklas und Quarz. Die Feldspäte und der Quarz zeigen dieselbe strukturelle Ausbildung wie in vorigem Gestein. Die gemeine Hornblende bildet primäre Umwachsungen um Diallag u. selbständige Einschlüsse im Plagioklas, welch' letzterer als vorherrschender Bestandteil des Gesteines gelten kann. Das Gestein ist als Hornblendegabbro oder Dioritgabbro zu bezeichnen und erinnert ebenfalls an einen der Typen von Klausen. — Ein anderes Vorkommen der Lokalität Vahrn ist feinkörniger und reicher an rhombischem Pyroxen (Bronzit oder Hypersthen, vielfach in Bastit umgewandelt), nähert sich demnach mehr den Noriten.

Über die Art des geologischen Auftretens genannter drei Gesteine fehlen nähere Angaben. Vf. hofft, diese Lücke später noch zu ergänzen. (Tsch. **13**. 1—17.) SAUER.

H. P. Cushing und **E. Weinschenk**, *Zur genauen Kenntnis der Phonolithe des Hegau.* Eine Revision der wohl geologisch nach ihren Lagerungsverhältnissen sehr genau, mikropetrographisch aber weniger genau gekannten Phonolithe des Hegau erschien nicht ohne Interesse; dieselbe erstreckte sich auf die Vorkommnisse von: 1. *Mägdeberg*, 2. *Schwindel*, 3. *Hohenkrähen*, 4. *Staufen*, 5. *Hohentwiel*, 6. *Gonnersbohl* mit anstehendem Gestein, ferner auf Blöcke von: 7. *Duchtlingen* und 8. *Pleeren*, endlich auf *Tuffe* von *Mägdeberg-Hohenkrähen* und des *Rosenegg*. Mit Ausnahme der Leucitophyre, die fehlen, sind alle wichtigeren Typen der Phonolithe vertreten, dergestalt, daſs eigentliche Nephelinphonolithe und Leucitphonolith bei 4., reiner Noseanphonolith bei 3. und 5., in Blöcken bei 7. und 8., Noseannephelinphonolith bei 1. und 2., und endlich die trachytoide Ausbildung des Phonoliths bei 6. vertreten ist. Die Mannigfaltigkeit der Gesteine ist demnach auf dem kleinen Gebiete eine recht beträchtliche, ihr Erhaltungszustand dagegen wenig befriedigend, zumal die Struktur der Grundmasse sehr durch den auſserordentlich verbreiteten, auf allen Spältchen ausgeschiedenen Natrolith verdunkelt wird, der besonders am Hohentwiel, Mägdeberg und Hohenkrähen unter den sekundären Bildungen eine groſse Rolle spielt. Auffällig frisch allein erwies sich der am Pleeren gefundene Block.

In den Tuffen, welche besonders gegen Süden und Südosten des Gebietes eine groſse Verbreitung erlangen, bildet eine äuſserst „feinpulverige", selbst im dünnsten Schliff noch matt und undurchsichtig erscheinende Masse den Hauptbestandteil. Sie wird als veränderte glasige Asche gedeutet. Einen bemerkenswerten Bestandteil dieser feinsten, zum Teil Pisolithstruktur annehmenden Tuffe bilden stellenweise kleine Lapilli von Melilithbasalt, ferner Fragmente verschiedenster, aus dem Untergrund stammender, älterer Gesteine, wie z. B. solche von Granit und Gneiſs, endlich aus dem Magma stammende Krystalle von Hornblende und Biotit, sowie Krystallbruchstücke von Sanidin und grünem Augit. Unbekannter Herkunft sind die nicht seltenen Bruchstücke von Plagioklas, Krystalle von lichtbräunlichem Augit, Hypersthen und Enstatit. Die durchgreifenden Veränderungen der Tuffe bekunden sich auch in den mancherlei pseudomorphen Bildungen (bekannt sind die Pseudomorphosen des Roseneggs), welche in ihnen häufig sind. Die Pseudomorphosen von Calcit nach Feldspat oder Calcit nach Augit mit Resten des letzteren verdienen da besonders genannt zu werden. Auf tiefgreifendste Umwandlungen der Tuffmasse, nämlich eine Silifizierung derselben, werden auch die sogenannten Hornsteinknollen zurückgeführt. (Mit letzterer Deutung kann sich Ref., da nähere Begründung fehlt, nicht einverstanden erklären. Auſserdem verschleiert die von Vff. angewandte Bezeichnung Hornstein den charakteristischen Habitus dieser Einschlüsse, die man vordem viel richtiger als Halbopal bezeichnet hat.) (Tsch. **13**. 18—38.) SAUER.

P. Groſser, *Die Trachyte und Andesite des Siebengebirges.* Viel ist über dieses Gebiet schon geschrieben worden, wobei vorwiegend die petrographische Seite des Gegenstandes, die Lagerungsverhältnisse aber wenig oder gar nicht berücksichtigt

worden sind. In einem derartigen Gebiete Nachlese zu halten, Bekanntes u. Übersehenes unter einheitlichem Gesichtspunkte zu behandeln, ist eine um so dankenswertere Aufgabe, als sie Selbstverleugnung, Gewissenhaftigkeit und Geduld erfordert.

Man kann im Siebengebirge wesentlich drei Bergzüge unterscheiden: die Breiberg-Löwenburgkette, die Drachenfels-Lohrbergkette und die Petersberg-Ölbergkette, deren Verlauf in fast westöstlicher, zum Rheinthal annähernd normaler Richtung geht; diese Ketten werden durch das Rhöndorfer und Mittelbachthal getrennt und für sich durch zahlreiche Sättel und Einschnitte zweiter und dritter Ordnung mannigfaltig gegliedert. Wollte man aber vermuten, dafs diese topographische Gliederung, besonders die ausgesprochene Kuppenform, der unmittelbare Ausdruck der geologischen Zus. sei, so würde man irren, nur in sehr bedingter Weise trifft dies zu. Dafs die Verteilung und topographische Gliederung der neovulkanischen Eruptivmassen im Siebengebirge nicht auf deckenförmige Ergüsse zurückzuführen ist, wurde übrigens schon von v. DECKEN dargethan, es bleibt darum noch zu entscheiden übrig: Hat man es mit Quellkuppen oder Gängen zu thun? Schon ein Blick auf die vom Vf. seiner Abhandlung beigefügte Karte der Verbreitung der Trachyte und Andesite im Siebengebirge läfst aus der meist langgestreckten Form der verschiedenen Massen vermuten, dafs das letztere der Fall sein wird. Das ergiebt sich aber vor allem aus der sehr detaillierten Schilderung des Vfs. über die von ihm beobachteten Lagerungsverhältnisse, welche ihm gestatteten, die Eruptivmassen in eine Anzahl unter sich zusammenhängender Gangzüge zu gliedern und aufzulösen. Die für die richtige Auffassung der Verband- u. Lagerungsverhältnisse gewonnenen Resultate sind folgende: Trachyt und Andesit treten auch in grofsen Massen gangförmig im Konglomerat auf, sie sind also jünger als dieses. Sie bilden aus diesem, zum Teil durch Erosion frei gelegt, Kettenzüge in Gestalt höherer und niederer Rücken und Hügel oder klippenartige Hervorragungen und sind dadurch von Einfluſs bei der Thalbildung geworden. Sie vermochten an manchen Stellen das Konglomerat nicht zu durchbrechen — hier wurde das leichter zerstörbare Konglomerat erodiert, und es entstanden Sättel, dort war die kompakte Masse höher im Konglomerat aufgestiegen und gab Veranlassung zur Bildung steiler Rücken, die dann später in einzelne Kuppen aufgelöst wurden. Spätere Eruptionen vollzogen sich gern an der Grenze eines älteren Ganges und des Konglomerattuffes. Mit Bezug auf das gegenseitige Altersverhältnis zwischen Trachyt und Andesit ist gegenüber der älteren Auffassung von der wechselnden Folge von Trachyt- und Andesiteruptionen jetzt wichtig, zu wissen, dafs im Siebengebirge der Andesit stets jünger als der Trachyt ist.

Was über die einzelnen Mineralien der Andesite und Trachyte mitgeteilt wird, stimmt im wesentlichen mit dem überein, was wir bereits darüber wufsten; hervorzuheben wäre, dafs Quarz auf Klüften zerbrochener, bisweilen zu Kaolin u. Muscovit verwitterter Sanidine auftritt, der in beiden Gesteinen weit verbreitete saftgrüne Pyroxen sich zu chlorit-, bezw. serpentinähnlichen Aggregaten umwandelt oder bei völligster Zers. mit Quarzmasse erfüllt wird, endlich Ägirin in einem Gestein (am Kühlsbrunnen) sich vorfindet. Die bis $2^1/_2$ Zoll Gröfse erreichenden Hornblendeeinsprenglinge sind oft kaustisch durch das Magma verändert und dann in ein Gemenge von Augit und Magnetit zerfallen, wie man das allgemein kennt. Auch Umwandlungen zu Quarzaggregaten scheinen beim Amphibol vorzukommen. Beim Titanit wird Umbildung in Brookit angegeben (wie das Ref. auch im Phonolith von Oberwiesenthal gefunden hatte).

Die am Aufbaue des Siebengebirges sich beteiligenden Eruptivgesteine sind aufser den *Trachyten* und *Andesiten* noch *Basalte* und *Dolerite*, diese letzteren beiden Gesteinsarten wurden ebenso wie bei der allgemeinen, so auch bei der mikroskopischen Unters. nicht näher berücksichtigt. Schon von früheren Beobachtern wird die aufserordentliche Mannigfaltigkeit der Trachyte und Andesite dieses Gebietes hervorge-

hoben, wie auch die Schwierigkeit ihrer Unterscheidung. Für ein Mineral, den Titanit, hat Vf. eine wichtige klassifikatorische Bedeutung erkannt, Titanit ist in allen unbestrittenen Trachyten vorhanden, wie er andererseits stets in allen sicheren Andesiten fehlt, in zweifelhaften Fällen wurde daher auf Grund des Vorkommens oder Fehlens des Titanits die Entscheidung für die Zurechnung zum Trachyt oder Andesit von diesem Umstande abhängig gemacht und mit Recht, denn was für das Siebengebirge gilt, trifft auch nach des Ref. eigenen Erfahrungen für andere Gebiete zu: ein neovulkanisches Gestein, welches Titanit reichlich führt, steht sicher immer dem Phonolith oder Trachyt nahe oder ist eines von beiden. Die *Trachyte* selbst lassen sich zerlegen in normale, andesitische u. Ägirintrachyte, wobei aber zu beachten ist, dafs letztere nur durch ein Vorkommen am Kühlsbrunnen, allerdings gut durch Steinbrüche aufgeschlossen, vertreten ist. — Der gewöhnlich in mausgrauen Farben sich darbietende *normale Trachyt* mit säuliger u. plattiger Absonderung und porphyrischen, stellenweise bis 6 cm grofsen Sanidinen (Perlenhardt) enthält als mikroporphyrische Einsprenglinge: Sanidin, Oligoklas, Biotit, Augit, Hornblende, Titanit, Magnetit, Apatit und Zirkon in einer oft schlecht individualisierten, häufig fluidalstruierten Grundmasse, in der jedenfalls Sanidin vorwiegt, auch Augit u. Magnetit, aber keine Hornblende vorkommt. An sekundären Bildungen finden sich vor: Tridymit, Quarz, selten Calcit und eine goldgelb gefärbte, gekörnelte Substanz, die aus Glasresten hervorgegangen ist. Der normale Trachyt setzt den bekannten Drachenfels zusammen, bildet den Zug Schaltenberg, Geisberg, Junpfernhardt, Lohrberg nach Ostnordost bis zur Perlenhardt, mit welchem sich von Westen her der Zug Wasserfallberg, Ölberg verbindet. Die Scheerköpfe bilden möglicherweise einen östlichen Ausläufer des Lohrbergtrachytes, die Trachyte von der Krahhardt und Pofsberge die östlichsten isolierten Massen. — Der *andesitische Trachyt* beschränkt sich auf den Westost streichenden Zug Remscheid-Froschberg-Wasserfallberg, zeichnet sich durch ziemlich gleichartige Ausbildung aus im Gegensatz zu dem wechselvollen Habitus des normalen Trachytes, ist dunkel, fast schwarz gefärbt und frisch ungemein dicht. Die gewöhnlich schlecht individualisierte, vorwiegend aus Sanidin, Glimmerfetzen, Magnetit und wohl auch etwas Glas bestehende Grundmasse führt nur untergeordnet porphyrischen Sanidin, häufiger einen ziemlich basischen Plagioklas, Biotit, reichlich Hornblende, wenig Augit, häufig Titanit, Magnetit, ferner Apatit, Zirkon, sekundär Tridymit, Calcit, Quarz, Opal, Limonit.

Die *Andesite* zerfallen, je nachdem sie sich mehr den Trachyten oder den Basalten nähern, in die beiden natürlichen Gruppen der trachytischen u. basaltischen Andesite. Die *trachytischen Andesite*, verschieden braun, grau, rötlich gefärbt, setzen die Kuppen der Wolkenburg, sowie unmittelbar nördlich und östlich derselben zusammen, sie sind bekannt durch ihren Reichtum an grofsen Hornblendekrystallen, führen gelegentlich noch Sanidin, meist aber Oligoklas als Feldspateinsprengling, Augit in wechselnden Mengen. Glimmer ist nicht so häufig wie bei den Trachyten, Titanit fehlt, Apatit verbreitet, Erz vorwiegend wohl Ilmenit. Die Grundmasse besteht aus Plagioklas, Magnetit und wenig Augit, sekundär ist Tridymit, Calcit und das oben erwähnte goldgelbe Prod. Die *basaltischen Andesite* haben eine meist wohl individualisierte Grundmasse, ähnlich jener der Basalte, Einsprenglinge sind in verschiedenster Beteiligung Hornblende, Augit, Feldspat (in verschiedenen Säurestufen von Sanidin bis Anorthit). Titanit und Olivin fehlen. Ihre Zus. ist sehr variabel, auch die Absonderung, welche häufig zwischen dünnplattig und massig schwankt (Löwenburg). Sie bilden einen längeren, ziemlich geschlossenen Zug, der sich vom Nordhange der Löwenburg in westlicher bis westsüdwestlicher Richtung nach dem Rheine zu erstreckt, und einen zweiten kürzeren Gang, der den Wasserfalltrachyt in nordsüdlicher Richtung durchsetzt. (Tsch. **13**. 39—113.) SAUER.

H. O. Lang, *Beiträge zur Systematik der Eruptivgesteine.* In einer früheren

Arbeit (**92.** I. 499) suchte der Vf. zu zeigen, auf welche Art und Weise man die Eruptivgesteine in chemischer Beziehung zu vergleichen habe, um ihre wesentlichen Übereinstimmungen oder Verschiedenheiten zu erkennen. Die von dem Vf. chemisch begrenzten Gruppen sollen nun des weiteren nach ihrem chemischen Charakter für sich und ihren Beziehungen untereinander beleuchtet werden. Dafs das System des Vfs. ein rein chemisches ist, also weder auf mineralogische Zus., noch auch auf geologische Erscheinungsform Rücksicht nimmt, wird man notwendigerweise als Einseitigkeit bezeichnen müssen; einseitig mufs aber jedes System werden, welches entweder nur die chemische oder nur bez. vorwiegend die mineralogische Seite berücksichtigt. Die Petrographie ist ein Teil der Geologie, die Eruptivmassen sind als Gesteinskörper Bestandteile der Erdrinde, ein natürliches petrographisches System wird daher auch auf die geologische Erscheinungsform Rücksicht nehmen müssen. Es ist gewifs von hohem Interesse, festzustellen, wie sich die bisher bekannten Eruptivmagmen nach rein chemischem Gesichtspunkte gruppieren lassen, aber auch interessant, zu sehen, wie bei einem solchen Vers. natürlich Zusammengehöriges auseinander gerissen wird. Wir sind weit entfernt davon, einem solchen Vers. Berechtigung abzusprechen, ja in gewissem Sinne sogar einverstanden damit, dafs einmal eine derartige rein chemische Gliederung vorgenommen und auf Grundlage der besten, mit Umsicht ausgewählten Analysen, wie Vf. es gethan, konsequent durchgeführt wird. Das Haupteinteilungsprinzip geben die Alkalien und der Kalk ab und ihr Verhältnis unter sich und zu letzterem. So unterscheidet Vf. demnach Gesteine 1. mit Kalivormacht; 2. mit Natronvormacht; 3. mit Alkalienvormacht; 4. mit Kalkvormacht. Innerhalb dieser Hauptgruppen werden zahlreiche Typen ausgeschieden. Wichtig ist, dafs Vf. im Verlaufe seiner chemisch-petrologischen Deduktionen darauf kommt, auf gewisse regionale oder, wie er es bezeichnend nennt, Gauverwandtschaften von an sich scheinbar recht differierenden Eruptivgesteinen aufmerksam zu werden. Damit gewinnt er Anschlufs an eine bekannte geologische Thatsache, die sogar zur Vorstellung getrennter Eruptivherde geführt hat. Vf. gedenkt, sein System noch weiter auszubauen. Wenn das geschehen und ein gewisser Abschlufs erreicht ist, wird man erst zu erkennen vermögen, in wie weit dasselbe verwertbar sein wird für die Geologie. (Tsch. **13.** 115—69.) SAUER.

Felix Lengfeld und **Edmond O'Neill**, *Eine Untersuchung californischen Petroleums. Vorläufige Mitteilung.* In Ventura und Los Angeles County in Californien wird Petroleum in gröfseren Mengen gefunden und ausgebeutet. Ein sehr reichliches Vorkommen von Pico Cañon in den San Fernandobergen hat D^{15}. 0,8414 den Brechungsindex 1,4810 und dunkelgrüne Farbe. Es wurde durch fraktionierte Dest. in zahlreiche Anteile von K. 40°, D. 0,6344 und dem Brechungsindex 1,3669 bis zu K. 295—300°, D. 0,8649 und dem Brechungsindex 1,4810 zerlegt. Das Petroleum scheint Grenzkohlenwasserstoffe, Naphtene und Homologe des Bzls. zu enthalten u. in seiner Zus. zwischen dem russischen und pennsylvanischen Petroleum zu stehen. (AmCh. **15.** 19—21. Januar.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

Walther Hempel, *Über die Anwendung des Natriumsuperoxyds zur Analyse.* Das in grofser Reinheit im Handel befindliche Natriumsuperoxyd eignet sich sehr zu Oxydationen bei Glühhitze, z. B. Nachweis des Chroms und Mangans, Aufschlufs des Wolframminerals (1 Teil Wolfram, 4 Teile Na_2O_2) etc. Zum Aufschlufs des Titaneisens schmilzt man 1 Teil davon mit 4 Teilen Na_2O_2 im Silbertiegel, filtriert den Eisenoxydhydratniederschlag, welcher alle Titansäure enthält, ab und erhitzt den-

selben im Pt-Tiegel mit konz. Schwefels. so lange, als diese bis auf einen kleinen Teil verdampft ist. Dann wird in viel kaltes W. gegossen, wenn nötig filtriert und durch Sieden unter SO_2-Einleiten die Titansäure gefällt. Ebenso eignet sich das Na_2O_2 zur S-Bestimmung in Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz etc. Zur Mäfsigung der sonst fast explosionsartigen Rk. giebt man auf 1 Teil Substanz und 4 Teilen Na_2O_2 noch 2 Teile Na_2CO_3 hinzu. (ZAnorg. **3**. 193—94.) MUHLERT.

Berthelot und **André**, *Bestimmung der Mineralsubstanzen im Ackerboden.* (An. [6.] **25**. 289—313. März 1892. — C. **88**. 184. 1122; **89**. I. 34. 92; **91**. I. 551; **92**. I. 332.) SACHSSE.

A. Classen, *Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn F. Rüdorff, quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse betreffend.* Vf. wendet sich gegen die von RÜDORFF an seinen elektro-analytischen Methoden geübte Kritik (**92**. I. 128. 827 u. S. 128) und weist daraufhin, dafs übereinstimmende Resultate nur bei Einhaltung aller Bedingungen, Stromstärke, Stromspannung, Stromdichte erhalten werden können, dafs dann aber Maschinen-, resp. Akkumulatorenstrom dem von MEIDINGER'schen Elementen gelieferten entschieden vorzuziehen sei. (ZAnorg. **3**. 211—19. 10/12. 92. Aachen.) MUHLERT.

M. Märcker, *Ergebnisse der nach der Citrat- und Molybdänmethode von Mitgliedern des Verbandes der Versuchsstationen im deutschen Reiche, und Vertretern der Phosphatindustrie ausgeführten Bestimmungen der löslichen Phosphorsäure.* Zu diesen Unterss. wurden nicht Superphosphatproben in Substanz, sondern eine fertig bereitete Superphosphatlsg. benutzt, die, im Laboratorium zu Halle bereitet, an die einzelnen Teilnehmer der Unters. versandt wurde. Es sollten dadurch Ungleichmäfsigkeiten, die sonst aus der verschiedenen Behandlung des festen Materials hätten entstehen können, vermieden und für alle Teilnehmer ganz dieselbe Grundlage geschaffen werden. Vf. stellt nun die sehr zahlreichen Einzelberichte zusammen und knüpft daran die folgenden zusammenfassenden Betrachtungen. Die gröfste Abweichung vom Mittel betrug bei Anwendung von 50 g der Lsg. 1,6 mg Phosphorsäure bei der Molybdän- und 1,7 mg bei der Citratmethode. Wenn auch diese Abweichungen nicht übermäfsig grofs zu nennen sind, so mufsten sie doch unter den vorliegenden Verhältnissen, wo ganz gleichmäfsige Lsgg. verschickt waren und jeder Analytiker wufste, dafs es sich um die Anwendung peinlichster Sorgfalt handelte, für die Düngerkommission derartige Bedenken erwecken, dafs man sich nicht bei dem Ausfall dieser einen Unters. beruhigen konnte. Die Düngerkommission hat es daher für ihre Aufgabe gehalten, sich bei dem ersten Ausfall der Unters. nicht zu beruhigen, sondern sie ist bestrebt gewesen, die Ursache der Unterschiede zwischen den verschiedenen Analytikern aufzuklären. Es wurde deshalb ein künstliches Superphosphat von bekanntem, absolut genau festzustellendem Gehalt an P_2O_5 bereitet und diese Lsg. wieder an alle Teilnehmer versandt.

Durch die Molybdänmethode wurde nunmehr im Mittel der zu erwartende P_2O_5-Gehalt allseitig absolut richtig gefunden. Nach der Citratmethode wurde im allgemeinen etwas mehr, als zu erwarten war, gefunden. Der Unterschied ist jedoch so geringfügig, dafs er für eine technische Unters. nicht ins Gewicht fällt, und die Düngerkommission nimmt daher keinen Anstand, die Ausführung der Citratmethode für die Unters. der Superphosphate für zulässig zu erklären. Es wird aber vorgeschlagen, der Hauptversammlung mit bestimmten Vorschlägen bezüglich einer absolut gleichmäfsigen Ausführung der Molybdän- und Citratmethode näher zu treten. (LVSt. **41**. 329—65. 1/2.) SACHSSE.

M. Märcker, *Die direkte Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter.* Auf Grund

der eingegangenen Resultate hat die Düngerkommission beschlossen: Die Methoden JODLBAUER, FÖRSTER, das LUNGE'sche Nitrometer, die Zinkeisen- und mit gewissen Modifikationen die Aluminiummethode sind sämtlich für die Bestimmung des Salpeterstickstoffs geeignet, da sich aber die meisten Stimmen für die KÜHN'sche Modifikation des Zinkeisenverfahrens als eine absolut sichere, leicht und schnell auszuführende Methode ausgesprochen haben, so wird der Hauptversammlung des Verbandes empfohlen, nur diese zur Unters. anzuwenden, von der indirekten (Differenzmethode) aber in Zukunft vollkommen abzusehen. Im Interesse einer vollkommenen Gleichmäfsigkeit wird empfohlen, den von G. KÜHN benutzten Apparat einzuführen und die Methode genau nach einheitlicher Vorschrift auszuführen, die in unserem Originale ausführlich mitgeteilt ist. (LVSt. **41**. 365—70. 1/2.) SACHSSE.

M. Märcker, *Prüfung des Aufschliefsungsverfahrens der Thomasphosphate mit Salzsäure und Schwefelsäure.* Der Düngerausschufs des Verbandes beschliefst der Hauptversammlung vorzuschlagen: an dem Schwefelsäureaufschliefsungsverfahren der Thomasphosphate festzuhalten und das Salzsäureverfahren nicht für zuverlässig zu erklären. (LVSt. **41**. 371—73. 1/2.) SACHSSE.

Adolphe Carnot, *Bestimmung des Phosphors im Stahle.* Man l. 5 g des Metalls in einer bedeckten Porzellanschale u. erhitzt zuletzt etwas, um die Einw. vollständig zu machen. Dann setzt man unter Umrühren mit einem Glasstabe 10 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, wobei ein dicker Brei entsteht, der sich durch Umrühren und Wärme wieder l. Man bringt über direktem Feuer oder auf dem Sandbade zur Trockne u. erhitzt zuletzt 2 Stunden lang auf 120—125°, um alle Salpetersäure zu verjagen, und um die SiO_2 unl. zu machen. Man l. dann in ungefähr 50 ccm sd. W. und wäscht mit derselben Menge W. auf einem Filter aus, indem man das Filtrat in einer Literflasche auffängt. Die gewöhnlich durch Graphit und etwas MnO_2 dunkel gefärbte SiO_2 bleibt auf dem Filter, das MnO_2 wird in etwas konz. HCl aufgelöst und in einer anderen Flasche aufgefangen. Man wäscht mit h. W. und wiegt die SiO_2. Das Filtrat enthält organische Verbb., die aus der Einw. der Säuren auf das Kohlenstoffeisen hervorgegangen, die Bestimmung der Phosphorsäure beeinträchtigen können. Um diese zu verbrennen, setzt man 1 g Chromsäure zu und erhitzt $^1/_2$ Stde. lang zum Sieden. Diese Operation hat aufserdem den Vorteil, dafs etwas Pyrophosphorsäure, die sich während des Eindampfens zur Trockne gebildet haben kann, wieder in Orthophosphorsäure umgewandelt wird. Man gielst dann in die Fl. 60 bis 80 ccm 5%ige, auf gewöhnliche Weise bereitete Molybdänsäurelsg., und erwärmt 2—3 Stunden auf 100°. Hierauf läfst man erkalten und absetzen, dekantiert die Fl. durch ein Filter, und wäscht den Nd. in der Flasche mit warmem W., dem man $^1/_{20}$ seines Volums Molybdänsäurelsg. zugesetzt hat, bis das Waschwasser nur noch schwach rötliche Färbung mit Rhodanammonium zeigt. Man l. dann den Nd. in der Flasche mit 30 ccm Ammoniak, verd. mit dem gleichen Vol. h. W., und läfst die Lsg. durch das Filter laufen, durch das man dekantiert hat, indem man das Filtrat in einem kleinen Kolben auffängt. Die Flasche und das Filter wäscht man mit 50 ccm sd. W., das man etwas ammoniakalisch gemacht hat. Auf dem Filter kann etwas Ferrihydroxyd und Phosphat zurückbleiben, das man mit einigen Tropfen verd. Salpetersäure l., um sie später der sauren Fl. zuzusetzen.

Die filtrierte und abgekühlte ammoniakal. Fl. wird vorsichtig nach und nach mit Salpetersäure neutralisiert, ohne dafs die Temperatur über 40° steigt. Sobald ein gelber Nd. anfängt zu erscheinen, der sich beim Umschütteln nicht mehr l., setzt man 3 ccm reine Salpetersäure und die eben erwähnte saure Lsg. hinzu. Man läfst nun 2 Stunden bei 40° stehen, dekantiert durch ein gewogenes Filter, ersetzt die abgegossene Fl. durch W., das mit 1% HNO_3 angesäuert ist und bringt nach 2—3-

maliger Wiederholung den Nd. auf das Filter, wäscht mit etwas W. und trocknet bei 100°. Auf diese Weise erhält man ein Prod. von konstanter Zus. von der Formel $PO_5.24MoO_3.3NH_4O.3HO$. (Cr. **116**. 106—8. [16/1.*]) SACHSSE.

Morgenstern u. **Pawlinow**, *Über Bestimmungen der Phosphorsäure im Weine.* Vff. verglichen die Citratmethode mit dem Molybdänverfahren und erhielten mit beiden gut übereinstimmende Resultate. Will man mit ersterer die Phosphorsäure direkt im Weine bestimmen, so kocht man 200 ccm Wein in einem konischen Glase einige Zeit, um den A. zu vertreiben, versetzt mit 20 ccm HNO_3 (D. 1,38) unter fortdauerndem Kochen bis zur Entfernung des gröfsten Teiles der Stickstoffoxyde und neutralisiert nach dem Erkalten mit NH_3. Zu der völlig kalten Lsg. werden nun 50 ccm citronensaures Ammonium hinzugefügt (MARKER'sche Lsg.) u. dann tropfenweise unter Umrühren Magnesiamischung. Der Nd. wird wie gewöhnlich behandelt. (J. Russ. phys. chem. Ges. 1892. 341; ChZ. **16**. Rep. 228; VNa. **7**. 317—18.) PROSK.

Ed. Hirschsohn, *Über eine Reaktion auf Cineol und Nachweis desselben in ätherischen Ölen.* Bei Verss. über die Löslichkeit des *Jodols* in äth. Ölen beobachtete Vf., dafs Cajaput-, Campher-, Myrthen-, Wurmsamen-, Spiklavendel-, Lorbeer- und Eucalyptusöl gröfsere Mengen Jodol zunächst lösen, um dann einen graugrünlichen, geruchlosen, kryst. Körper anzuscheiden, der ll. in 95%igem A. und Ä., swl. in Chlf. und Bzl. ist und sich als cineolhaltig erwies. Diese Rk. hat Vf. für den Nachweis des Cineols in Eucalyptusöl und anderen äth. Ölen verwertet.

Ausführung: Je nach dem Werte des Öles bringt man 3—15 Tropfen davon in ein Reagensglas und fügt 0,01—0,05 Jodol hinzu, die man durch Schütteln zu lösen versucht. Tritt noch keine Lsg. ein, so setzt man tropfenweise von dem äth. Öle bis zur völligen Klärung hinzu und überläfst die Lsg. der Ruhe. Scheiden sich nach kürzerem Stehen oder nach 24 Stunden Krystalle am Glase ab, so gieſst man das überstehende Öl ab, wäscht die Krystalle viermal mit PAe. ab, fügt einige Kubikzentimeter KOH-Lsg. hinzu und erhitzt bis zum Aufkochen. Bei Ggw. von Cineol in den Krystallen tritt jetzt ein intensiver Cineolgeruch auf. Die chem. Natur der Krystalle ist noch unerforscht.

Auf diese Weise prüfte Vf. eine grofse Reihe äth. Öle auf einen Gehalt an Cineol. Deutsche Proben von Ol. Absinthii ergaben Cineolreaktion, französische u. russische dagegen nicht. Als frei von Cineol erwiesen sich: Ol. Ammomi, Ol. Amygdal. amar. Äth., Ol. Anethi, Ol. Angelicae, Ol. Anisi vulg., Ol. Anisi stellat., Ol. Apii graveol., Ol. Arnicae, Ol. Aurant., Ol. Aurant. flor., Ol. Aurant. Petitgrain, Ol. bals. Copaivae, Ol. Basilici, Ol. Bay St. Thomas, Ol. Bergamottae, Ol. Calami, Ol. Cardamomi, Ol. Carvi, Ol. Caryophylli, Ol. Cascarillae, Ol. Cassiae, Ol. Chamom. Rom., Ol. Chamom. vulg., Ol. Chenopodii, Ol. Cinnamom. acut, Ol. Citri, Ol. Coriandri, Ol. Cubebar, Ol. Cumini, Ol. Dracunculi. — Ol. Cinae gab schon nach einigen Minuten Cineolreaktion. (Schluſs folgt.) (PRu. **32**. 49—51.) HEFELMANN.

Carl Weiss, *Zur Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bittermandelwasser.* G. GREGOR (**92**. II. 630) hatte jüngst behauptet, dafs für die pharmazeutische Praxis nur das Verf. der Pharm. Germ. III, sowie eine von ihm angegebene Modifikation der Probe der Pharm. Austr. scharfe Resultate ergebe. Demgegenüber fand Vf., dafs auch die Titration mit $AgNO_3$ und K_2CrO_4 als Indikator brauchbar ist und vor allen anderen Verff. zu bevorzugen wäre, wenn nicht Handelspräparate durch Chloride verfälscht werden könnten. Die Methode von LIEBIG liefert dem Geübten tadellose Resultate, ebenso das MOHR'sche Verf. (Pharm. Austr.), wenn die mit NH_3 versetzte Fl. darauf sofort bei vollem Tageslicht titriert wird. Wegen des Mifsverhältnisses zwischen der Menge der vorhandenen HCN und dem Titer der Ag-Lsg., ausgedrückt in HCN, möchte Vf. die Modifikation des LIEBIG'schen Verfs. durch die Pharm.

Germ. III nicht als eine glückliche bezeichnen. — Vf. erhielt nach den verschiedenen Verff. gut übereinstimmende, höchstens um 0,13‰ differierende Resultate; die niedrigsten Werte ergab stets das Verf. von MOHR-VIELHABER. Bei Aqua Laurocerasi ergab die Titration mit $CuSO_4$ die höchste Zahl, während bei Aqua Amygdalar. amar. nach LIEBIG unbedeutend höhere Resultate ermittelt wurden, ohne dafs die Ursache dieser Erscheinung entdeckt werden konnte. (ZÖA. 1892. Nr. 22; PZtg. **38**. 72.)
HEFELMANN.

A. Schlicht, *Kreosotbestimmung.* Zur Kreosotbestimmung benutzt Vf. ein der aräometrischen Milchfettbestimmung nach SOXHLET nachgebildetes Verf. In einer 300 ccm-Flasche wurde eine gewogene Menge Kreosot mit 100 ccm W. von 17,5° u. 100 ccm mit W. gesättigten Ä. von 17,5° übergossen und mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Die äth. Kreosotlsg. setzt sich schnell und klar ab. Die D. der äth. Kreosotlsg. stand in genauem Verhältnis zur angewandten Kreosotmenge und nahm pro 1 g Kreosot um 0,00477 zu; eine Differenz in D. von 0,0001 entsprach 0,02097 g Kreosot. Wie leicht verständlich, nimmt die Genauigkeit der Bestimmung zu, wenn eine möglichst geringe Menge Ä. verwendet wird. Die Verss. Vfs. beschränken sich auf ein Kreosot von D. 1,077. Bisher verwandte Vf. zur Bestimmung von D. nur ein Pyknometer mit Thermometer (in $^1/_{10}$° geteilt), das mit Hilfe eines kleinen Gebläses durch einen mit dem Apparat verbundenen Gummischlauch gefüllt wurde, künftighin will sich Vf. jedoch des SOXHLET'schen Apparates bedienen und Verss. anstellen, die Methode zur Kreosotbestimmung in Leberthran-, Tolubalsam-, Fett- und Pflanzenpulverpräparaten der Pharm. Germ. III zu verwenden. (PZtg. **38**. 63—64. Stralsund. Lab. Vfs.)
HEFELMANN.

E. Baumann, *Zur Abwehr.* Der Artikel enthält eine scharfe Abwehr gegen die kritischen Bemerkungen, die SALKOWSKI (**92**. II. 852) über verschiedene aus BAUMANN's Laboratorium hervorgegangene Arbeiten gemacht hat. (Z. **17**. 536—42. 17/1. Freiburg i. B.)
SACHSSE.

W. Graff, *Der Nachweis von fremden Fetten im Wollfett.* Bei der Prüfung des Vfs. von HELBING u. PASSMORE (Seite 142), das nach Angabe Vfs. schon 1888 von KREMEL angewendet wurde, fand Vf., dafs man zwar bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen für reines Wollfett ziemlich gleichmäfsige Resultate erhält, eine völlige Spaltung des Wollfettes aber nicht erreicht. Während HELBING u. PASSMORE die Verseifungszahlen 85,36 und 83,44 ermittelten, erhielt KREMEL eine solche von 90. Vf. stellte ferner, entgegen der Behauptungen von HELBING u. PASSMORE, fest, dafs auch mit wss. KOH-Lsg. eine partielle Verseifung des Wollfettes eintritt. Auch die Forderung, dafs reines Wollfett nicht unter 40° schm. solle, hält Vf. für unberechtigt, da Salbengrundlagen bei Körpertemperatur schm. sollen. Aus geringen Abweichungen bei der Verseifungszahl eines zu untersuchenden Wollfettes von den Zahlen von HELBING und PASSMORE ist man nicht berechtigt, auf eine Verfälschung zu schliefsen; zur quantitativen Ermittlung eines Zusatzes fremder Fette ist aber vor allen Dingen nötig, deren Natur- und Verseifungswert zu kennen. Völlig wertlos erscheint das Verf., wenn neben einem Glycerinfett noch ein KW-stoff zugegen ist. Doppelte Verseifung, erst mit wss., darauf mit alkoh. KOH-Lsg. führt nicht zum Ziele, da auch Wollfett durch erstere partiell verseift wird. Direkte Verss. mit Gemischen aus Wollfett mit Olivenöl und Vaseline bestätigten diese Voraussetzung vollauf. — Die Verseifung mit alkoh. KOH-Lsg., die sich nach Verss. Vfs. ebensogut am Rückflufskühler vornehmen läfst, hat daher nicht mehr Wert als die qualitative Probe auf Glycerin. (PZtg. **88**. 62—63. Heidelberg.)
HEFELMANN.

Schlufs der Redaktion: den 21. Februar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 11. 15. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Felix Öttel, *Über elektrochemische Versuche.* Bei elektrolytischen Arbeitsvorschriften begnügen sich viele Autoren damit, eine Stromangabe, so und so viel Ampères, zu machen, ohne die Elektrodenoberfläche oder statt dessen direkt die Stromdichte anzuführen. Vf. schlägt vor, 1 qdm = 100 qcm als Einheit zu wählen und dann zu schreiben: Das Metall läfst sich in dichter und wägbarer Form abscheiden bei einer Stromdichte von so und so viel Ampère pro 1 qdm Kathodenfläche. — Benutzt man als Kathode eine Pt-Schale, so läfst sich die Kathodenfläche leicht und sicher berechnen; wendet man aber z. B. als Elektrode einen Pt-Cylinder mit zentral darin stehendem Pt-Draht an, so bemerkt man, dafs die innere, dem Drahte zugekehrte Seite des Cylinders sich rascher und stärker mit Metall beschlägt als die äufsere; die innere Mantelfläche hat also eine gröfsere Stromdichte als die äufsere. In diesem Falle kann die Stromdichte nicht exakt angegeben werden, u. man nimmt daher die gesamte in die Fl. tauchende Kathodenfläche: Innenfläche und Aufsenfläche an und bezieht hierauf den Strom. — Bei der *Strommessung* soll das Resultat stets in Ampère ausgedrückt werden. Vf. bedient sich eines *Kupfervoltameters*, das mit dem betr. Vers. gleichzeitig in denselben Strom eingeschaltet wird. Man stellt sich ein solches Voltameter dar, indem man in ein Becherglas mit einer Lsg. von 15 Tln. Kupfervitriol, 5 Teilen H_2SO_4 und 100 Teilen W. 2 Kupferbleche einhängt; man schliefst den Stromkreis auf 5—10 Minuten, währenddem man die Vitriollsg. durchrührt, und bestimmt die Gewichtszunahme der Kathode (1 Ampère scheidet pro Minute 0,0197 g Cu aus). Dieses Kupfervoltameter hat sehr wenig Widerstand und liefert genügend genaue Resultate. — Die Angabe der Spannung ist bei analytischen Unterss., wenn die Stromdichte bekannt ist, entbehrlich, bei technischen Verss. jedoch zur Berechnung des Kraftbedarfes unbedingt nötig. (ChZ. **17**. 173—74.) Hefelm.

A. Speranski, *Über die elektrische Leitfähigkeit und den Gefrierpunkt der wässerigen Lösungen einiger Fluoride.* Vf. untersuchte Ende 1890 im Laboratorium von Prof. Ostwald in Leipzig *Eisenfluorid, Chromtrifluorid und Aluminiumfluorid.* Er kommt zum Ergebnis, dafs FeF_3 u. CrF_3 in wss. Lsg. sehr wenig elektrische Dissociation zeigen. Aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann ergiebt sich, dafs konz. Lsgg. beider Salze die Doppelmoleküle Fe_2F_6 und Cr_2F_6 neben den einfachen enthalten. Die violette Modifikation des CrF_3 leitet die Elektrizität fast dreimal so gut als die grüne. Auch für Fluoraluminium findet Vf. das Molekulargewicht gröfser als der Formel AlF_3 entspricht. (Ž. [1.] **24**. 304—9. 9/1. [25/2.] 92.) Wihtol.

D. Konowaloff, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen.* Vf. untersucht die Leitfähigkeit von *Essigsäure und Anilin, Essigsäure und Toluidin, Essigsäure und Methylanilin, Essigsäure und Dimethylanilin, Propionsäure und Anilin, Buttersäure und Anilin.* Genommen wasserfreie Lsgg. der beiderseitigen Körper in verschiedenem Verhältnis, Temperatur 21°. Die Gesetzmäfsigkeit wird graphisch veranschaulicht, indem der prozentische Gehalt an Amin auf der Abszisse, die entsprechende Leitfähigkeit auf der Ordinate abgetragen ist. Die Kurven für die Basen + Essig-

säure verlaufen ähnlich, insofern das Maximum der Leitfähigkeit bei Überschufs an Essigsäure stattfindet. Bei weitem geringer, dabei mehr nach rechtsliegend ist das Maximum für Anilin + *Propionsäure*, resp. *Buttersäure*. Die Molekularleitfähigkeit im Maximum für Essigsäure + Anilin = 18,50, Propionsäure + Anilin = 3,36, Buttersäure + Anilin = 0,61 — die Gröfsen bilden also eine geometrische Reihe. Bei zunehmendem Gehalt an Amin, besonders mit Überschufs an demselben fallen die Kurven schnell ab. Vf. sieht die Ursache dieser Erscheinung in der Bildung saurer Salze im Zustande der Dissociation (nach MENDELEJEFF „Association"). Einen weiteren gleichen Charakter haben die Kurven für Essigsäure + Anilin und Essigsäure + Toluidin, die aufser dem Maximum noch 2 Kniee zeigen; für erstere besonders charakteristisch, treten dieselben auf bei der Zus. der Lg.: 1. $6C_2H_4O_2 + C_6H_5NH_2$ (Maximum), 2. $3C_2H_4O_2 + C_6H_5NH_2$, 3. $3C_2H_4O_2 + 2C_6H_5NH_2$. Die Kurven für Essigsäure + Methylanilin, resp. Dimethylanilin verlaufen gleichmäfsig ohne scharf charakterisierte Absätze. Ausführliche Tabellen liegen der Originalabhandlung bei. Forts. folgt. (Ž. [1.] **24**. 440—50. 7/5.*) WIHTOL.

S. U. Pickering, *Über die Brechungsindices und magnetischen Drehungen von Schwefelsäurelösungen.* (JCh. **63**. 99—103. — C. **93**. I. 4.) ARENDT.

W. H. Perkin, *Die magnetische Drehung von Schwefelsäure und Salpetersäure und von ihren wässerigen Lösungen, sowie von Lösungen von Natriumsulfat und Lithiumnitrat.* (JCh. **63**. 57—75. — C. **93**. I. 5.) ARENDT.

J. W. Mallet, *Jean Servais Stas und die Bestimmungen der relativen Massen der Atome der chemischen Elemente.* (JCh. **63**. 1—56. — C. **93**. I. 378.) ARENDT.

S. U. Pickering, *Die Hydrattheorie der Lösungen. Einige Verbindungen der Alkylamine mit Wasser.* (JCh. **63**. 141—95. — C. **93**. I. 6.) ARENDT.

W. N. Hartley, *Beobachtungen über den Ursprung der Farbe und über Fluoreszenz.* (JCh. **63**. 243—56. — C. **93**. I. 76.) ARENDT.

J. P. Kuenen, *Messungen über die Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl.* Die Gemische wurden in einem DUCRETET'schen Kompressionsapparat untersucht, während die Temperatur mittels unter konstantem Drucke siedender Fll. konstant erhalten wurde; der Druck wurde mittels eines Luftmanometers gemessen. Die erhaltenen Zahlen waren anfänglich sehr schwankend, wovon Vf. den Grund in Verzögerungserscheinungen erkannte; erst, als man die Gemische mittels eines eisernen Stäbchens umrührte, das mit einem um die Röhre auf- und abschiebbaren Elektromagnet bewegt werden konnte, und Homogenität der Gemische erzielt wurde, ergaben sich regelmäfsige Resultate.

Die VAN DER WAALS'sche Gleichung erwies sich beim Chlormethyl zur Darst. der Beobachtungen unzureichend; erst dadurch, dafs die Attraktionskonstante nach CLAUSIUS zu einer Temperaturfunktion gemacht wurde, konnte das Verhalten des Chlormethyls, der Gemische und der Kohlensäure dargestellt werden. Die nach DALTON's Gesetz berechneten Drucke der Mischungen waren stets, u. zwar bei hohen Drucken erheblich kleiner, als die beobachteten. Die kritischen Temperaturen der Mischungen wichen beträchtlich von den nach PAWLEWSKI's Gesetz berechneten ab, indem sie erheblich gröfser waren.

Wegen der Diskussion der Resultate im Sinne der VAN DER WAALS'schen Theorie (**90**. I. 789) mufs auf die Zeichnungen des Originals verwiesen werden. Eine neue, von dieser Theorie als möglich vorausgesehene Erscheinung beobachtete Vf. in der sogenannten retrograden Kondensation. Ein Gemisch, dafs $^2/_5$ Kohlensäure enthielt, sonderte bei Kompression eine anfänglich zunehmende Menge Fl. ab, die hierauf ein Maximum erreichte, um dann abzunehmen u. gänzlich zu verschwinden.

Vol.	Vol. der Fl.	Druck
117,9	0	73,3
99,6	3,9	77,2
81,2	8,2	81,8
81,0	8,6	81,8
78,6	7,6	82,4
74,3	2,5	83,8
74,0	0	83,8.

(Eine einfache Auffassung dieses Phänomens scheint darin zu bestehen, daſs mit zunehmender Kompression des vorwiegend aus CO_2 bestehenden Dampfes von letzterem eine lösende Wirkung auf die groſsenteils aus Chloräthyl bestehende Fl. ausgeübt wird. D. Ref.) (ZP. **11**. 38—48. 27/1.) NERNST.

F. A. H. Schreinemakers, *Graphische Abteilungen aus den Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve.* Mittels graphischer Darst. lassen sich die aus drei Phasen aufgebauten Systeme übersichtlich nach einem gleichen Schema behandeln. Vf. untersuchte die Änderungen des Systems 1. bei Erwärmung oder Abkühlung einer Lsg. in Berührung einer seiner Komponenten oder dem Doppelsalze; 2. bei Konzentrationsänderungen, während die Temperatur konstant bleibt; 3. bei Mischen von Doppelsalz und W.; 4. beim Hinzufügen einer Komponente zur Lsg.; 5 bei Umwandlung des Doppelsalzes in ein anderes. Wegen der Einzelheiten muſs auf die zahlreichen Zeichnungen der Zustandsflächen verwiesen werden. (ZP. **11**. 75—109. 27/1. Leiden.) NERNST.

G. C. Schmidt, *Das periodische Gesetz.* Die Gröſse der Atomvolume und die Höhe der Schmelzpunkte und der Wärmeausdehnungskoeffizienten der Elemente im festen Zustande sind die einzigen physikalischen Konstanten, von denen bisher mit Sicherheit nachgewiesen wurde, daſs sie eine periodische Funktion der Atomgewichte sind. Alle drei Eigenschaften variieren aber direkt oder umgekehrt mit der Molekulargröſse der Elemente im festen Zustande, und es ergiebt sich als zu Grunde liegende Beziehung, daſs die Molekulargröſsen der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte sind. Daſs die Schmelzpunkte mit dem Molekulargewicht steigen, ergiebt sich aus der Betrachtung homologer Reihen von KW-stoffen, Säuren und Alkoholen und von Substanzen mit mehreren polymeren Modifikationen. Eine Ausnahme bildet die Bernsteinsäurereihe, in welcher die Säuren mit unparen C-Atomen niedrigere Schmelzpunkte besitzen, als die Säuren mit 1 Atom C mehr oder weniger; dies liegt vielleicht daran, daſs die Säuren zum Teil im festen Zustande polymerisiert sind. Auch dafür, daſs die Atomvolume von den Molekulargewichten abhängen, aber steigen, wenn diese fallen, werden Analogien mit organischen Körpern, angeführt. Die Wärmeausdehnungen von polymeren Körpern sind um so geringer, je höher ihre Molekulargewichte sind, und demnach kann auch der Umstand, daſs die Wärmeausdehnung eine periodische Funktion ist, darauf zurückgeführt werden, daſs das Molekulargewicht der Elemente es ist. Die Wärmeausdehnung hängt dadurch mit dem Molekulargewicht zusammen, daſs gröſsere Moleküle auf einander eine stärkere Anziehung ausüben als kleinere, und daſs die gröſsere Anziehung minder leicht durch die Wärme gelockert wird. — Daſs die übrigen Eigenschaften der Elemente, welche als periodische Funktionen erklärt worden sind, solche seien, ist bisher noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt. (MCh. **14**. 8—23. Januar. [6/10. 92.].) BODLÄNDER.

H. Kronberg, *Bestimmung der Molekulargröſse aus dem Verdunstungsvermögen.* Der Vf. nimmt an, daſs die Ggw. einer gleichen Anzahl gel. Moleküle verschiedener Substanzen in demselben Lösungsmittel die Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels bei gleicher Oberfläche desselben gleich stark beeinfluſst. Läſst man in gleich

grofsen Gefäfsen zwei Lsgg. verschiedener Substanzen unter gleichen Bedingungen (an der Luft, im Vakuum, im Exsikkator) gleich lange stehen, so wird man aus den Gewichtsverlusten beider Lsgg. und dem bekannten Molekulargewicht der einen der beiden gelösten Substanzen das Molekulargewicht der anderen Substanz bestimmen können. Einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit seiner Annahme oder für die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung auf diesem Wege bringt der Vf. nicht. (MCh. **14**, 24—27. Januar. [1/12.* 92.].) BODLÄNDER.

William Ackroyd, *Über den Ursprung der Farbe. II. Die Farbenskala. Thermische Beziehungen. Das Gesetz der Farbe.* (Forts. zu S. 379.) Zur Erläuterung seiner Ansichten über die Zunahme der Farbe bei zunehmendem Molekulargewicht weist der Vf. auf die Regelmäfsigkeiten hin: $PtCl_2$ (grün); $PtCl_4$ (gelb); $MgCrO_4$ und $ZnCrO_4$ (gelb); $CdCrO_4$ (orange); $CoJ.2H_2O$ (grün), $CoJ.6H_2O$ (rot); Al_2O_3 (weifs); Cr_2O_3 (grün); Fe_2O_3 (gelb); $C_{12}H_9N_2.NH_2$ (gelb); $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$ (orange); $C_{12}H_7N_2(NH_2)_3$ (braun); $K_2O.CrO_3$ (gelb); $K_2O.(CrO_3)_2$ (rot). Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur sind wahrscheinlich alle Körper weifs; Temperaturerhöhung bewirkt Zunahme der Farbe in der Skala nach dem schwarzen Ende, und um so mehr, je höher das Molekulargewicht der Substanz ist. Von 508 untersuchten Beispielen findet der Vf. nur bei 6% eine Abweichung von seiner Regel, und dies namentlich bei den krystallwasserhaltigen Salzen. (ChN. **67**. 64—65. 10/2. Halifax.) BODLÄNDER.

T. E. Thorpe, *Die Bestimmung der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten.* Bei den Skalen der Dilatometer wird ebenso wie bei neueren Thermometern der Kunstgriff angewandt, die Kapillare an einigen Stellen kugelförmig zu erweitern, so dafs man mit demselben Instrument das Volum bei 0° und 100° beobachten kann, ohne die Skala zu lang zu machen oder die Einteilung zu verkürzen. Es ist dadurch möglich, das ganze Dilatometer in das Flüssigkeitsbad zu tauchen u. die Korrektion für den aufserhalb der Fl. befindlichen Teil zu umgehen. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 80. 17/2.) BODLÄNDER.

T. E. Thorpe und **Lionel M. Jones**, *Die Bestimmung der Wärmeausdehnung und der spezifischen Volume gewisser Paraffine und Paraffinderivate.* Es wurden die in der folgenden Tabelle niedergelegten Beobachtungen angestellt und die beobachteten spezifischen Volume mit den nach den Formeln von KOPP und LOSSEN berechneten Werten verglichen:

	K. °C.	D. bei 0°.	D. beim K.	Spezifisches Volumen beob.	KOPP	LOSSEN
Pentan	36,3	0,64750	0,61200	117,6	121,0	117,2
Isopentan	30,4	0,63872	0,60857	118,3	121,0	117,2
Isohexan	62,0	0,67660	0,61744	139,3	143,0	139,8
Amylen	36,4	0,68499	0,64759	108,1	110,0	109,7
Isopren	35,8	0,6912	0,6545	103,9	99,0	102,3
Trimethylcarbinol	82,2	0,80716	0,7194	102,8	106,8	102,0
Dimethyläthylcarbinol	101,3	0,8269	0,7248	121,4	128,8	123,4
Inaktiver Amylalkohol	131,4	0,82536	0,71362	123,3	128,8	123,4
Aktiver Amylalkohol	128,7	0,83302	0,72111	122,0	128,8	123,4
Methyläthylketon	80,6	0,82961	0,74422	96,7	100,2	95,1
Methylpropylketon	101,7	0,82585	0,72568	118,5	122,2	117,2
Diäthylketon	102,1	0,8335	0,7306	117,7	122,2	117,2
Propionsäureanhydrid	168,6	1,0336	0,8431	154,2	153,2	150,3
Methylsulfid	37,5	0,87022	0,82567	75,1	77,6	75,8
Isobutylenbromid	149,6	1,7675	1,5147	142,6	144,2	142,8

Die beobachteten Werte zeigen mit Ausnahme des Propionsäureanhydrids erhebliche Abweichungen von den nach der KOPP'schen Formel berechneten Werten

und stimmen ziemlich gut mit der LOSSEN'schen Formel überein. Bemerkenswert ist, dafs der aus KOPP's Beobachtungen abgeleitete Wert für Essigsäureanhydrid bedeutend gröfser ist als der nach der LOSSEN'schen Formel berechnete. Setzt man indessen in LOSSEN's Formel den Wert $CO_2H = 10{,}74$, wie er sich für die Oxaläther ergiebt, ein, so erhält man auch für Essigsäure- und Propionsäureanhydrid Werte, die mit der Beobachtung besser übereinstimmen, nämlich 109,9 u. 154,2 beobachtet, 108,4 u. 154,4 berechnet. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 80. 17/2.) BODL.

S. Tanatar, *Lösungs- und Neutralisationswärme der α-Dibrompropionsäure.* Die *α-Dibrompropionsäure* wird dargestellt nach dem Verf. von PHILIPPI u. TOLLENS durch Erhitzen von Propionsäure mit Br im zugeschmolzenen Rohre. Lösungswärme pro Grammmolekül der α-$C_3H_4Cr_2O_2$: 1. —1,659 cal., 2. —1,602 cal. Neutralisationswärme mit KOH (das betreffende Kalisalz ist, wie Vf. nachweist, selbst in überschüssigem KOH beständig): 1. +14,722 cal., 2. +14,923 cal., 3. 14,923 cal.; Mittel: +14,856 cal. Die Neutralisationswärme der Propionsäure mit NaOH ist nach THOMSEN nur +13,480 cal., mit $Ba(OH)_2$ nach BERTHELOT +13,400. Die Voraussetzung Vfs., dafs mit KOH dieselbe Gröfse erhalten werden würde, wird durch den Versuch bestätigt (s. u.). Bei der Mischung von α-$C_3H_3KBr_2O_2$ mit freier α-Dibrompropionsäure, ebenso wie mit Kalilauge, wurde fast kein thermischer Effekt wahrgenommen. Da die Neutralisationswärme von HCl + KOH nach BERTHELOT und THOMSEN nur +13,750 cal. beträgt, untersucht Vf., ob HCl aus KCl durch α-Dibrompropionsäure verdrängt wird, wobei +1,106 cal. frei werden müfsten. Gefunden nur 1. +0,484 cal., 2. +0,443 cal. Bei der Einw. von HCl auf $C_3H_3KBr_2O_2$ erhält Vf. —0,544 cal. Da also die beiden Säuren einander aus den gegenseitigen Salzen nicht vollständig verdrängen, nimmt Vf. die Existenz von *saurem α-dibrompropionsaurem Kali* an. Lösungswärme von $C_3H_3KBr_2O_2 + H_2O$ (dargestellt aus äquivalenten Mengen α-Dibrompropionsäure + K_2CO_3), —2,878 cal.; des wasserfreien Salzes, erhalten durch Trocknen des vorigen bei 80°, +0,518 cal. Hydratationswärme also +3,396 cal. Beim Behandeln von K_2CO_3 mit überschüss. Säure wurde das saure Salz [$2C_3H_3KBr_2O_2 + C_3H_4Br_2O_2$] erhalten, das sich bei 100° zersetzt. Bei weiterem Zufügen von Säure zur wss. Lsg. desselben entstand $C_3H_3Br_2KO_2 + C_3H_4Br_2O_2$, in swl. Nadeln. Lösungswärme desselben 1. —7,865 cal., 2. —7,943 cal. *Propionsäure:* Lösungswärme 1. +0,612 cal., 2. +0,596 cal., Neutralisationswärme mit KOH 1. +13,512 cal., 2. +13,411 cal., Lösungswärme des $C_3H_5KO_2$ 1. + 2,758 cal., 2. +2,733 cal. — (*Ž.* [1.] **24**. 365—71. 7/5.* [März] 92.) WIHTOL.

Anorganische Chemie.

P. J. Hartog und **W. E. Sims**, *Thionylbromid.* Thionylbromid wurde durch die Einw. von Bromnatrium auf Thionylchlorid dargestellt. Es bildet eine tief karmoisinrote Fl. von D^{18}. 2,68; die Färbung rührt vielleicht von einer geringen Beimengung von Bromschwefel her, von welcher das Prod. bisher noch nicht völlig befreit werden konnte. Bei 150° zers. sich Thionylbromid unter Bildung von Bromschwefel und Brom. Es ist sehr hygroskopisch. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 82. 17/2.) BODLÄNDER.

Watson Smith, *Fernere Bemerkungen über die Bildung von Stickoxydul.* Der Vf. ist seit Veröffentlichung seiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand (S. 194) auf ältere Verss. von VELEY (1883) aufmerksam gemacht worden, wonach bei der Zers. von Ammoniumnitrat zuerst eine teilweise Spaltung in NH_3 u. HNO_3 eintritt und ein Überschufs von freiem NH_3, bewirkt durch die Ggw. eines fixen Alkalis, z. B. Bleiglätte, die Temperatur, bei welcher sich Stickoxydul bildet, um mehr als 50—60° erhöht. Bei der Erhitzung eines Gemenges von Ammonsulfat und Natrium-

nitrat tritt diese verzögernde Einw. von NH_3 noch mehr hervor, weil Ammonsulfat leichter NH_3 abspaltet als Ammonnitrat. Die Abspaltung von NH_3 im Beginn der Rk. bedingt einen Überschuſs von HNO_3 u. damit Bildung von höheren Stickoxyden am Schluſs derselben. Wendet man aber einen Überschuſs von Ammonsulfat an, so bleibt genug NH_3 auch am Schluſs zurück, um alle HNO_3-, resp. die NO_3-Gruppe in N_2O zu verwandeln. Äquivalente Mengen von Ammonsulfat und Natriumnitrat liefern $2^1/_4$ l Stickoxydul, Ammonnitrat $3^1/_4$ l und ein Gemisch von Natriumnitrat mit einem 5% betragenden Überschuſs von Ammonsulfat $3^1/_2$ l.

Erwärmt man äquivalente Mengen Ammonsulfat mit Natriumnitrat 2—3 Stdn. auf 215°, einer Temperatur, die unterhalb der zur Bildung von N_2O erforderlichen liegt, so findet hauptsächlich eine Umsetzung in Ammonnitrat und Natriumsulfat statt, da aus der M. durch absol. A. 75% Ammonnitrat extrahiert werden konnten. Wenn man aber das Gemisch nur 10 Minuten auf 215° erwärmt, so bildet sich nur äuſserst wenig Ammonnitrat, und es folgt daraus, daſs bei schneller Erwärmung auf 240° das N_2O nicht durch Zers. des erstgebildeten Ammonnitrats entsteht, sondern durch direkte Einw. der Ammoniumgruppe des Sulfats auf die NO_3-Gruppe des Natriumnitrats. Bei längerem Erhitzen des Gemisches auf 240°, die Temperatur der beginnenden N_2O-Entw., Abkühlung und erneute Erhitzung entsteht N_2O schon bei 215°, also bei einer der Entwicklungstemperatur aus Ammoniumnitrat näherliegenden Temperatur, weil die längere Erhitzung auf 240° die Bildung von Ammonnitrat befördert hat. Diese Erniedrigung der Bildungstemperatur von N_2O tritt nicht ein, wenn man nur kurze Zeit auf 240° erwärmt hat, weil dabei kein Ammoniumnitrat entsteht. Hydroxylamin wurde in der lange auf 215° erwärmten Masse nicht aufgefunden. Bei langsamer Erwärmung des Gemisches auf 240° erfolgt zuerst Abspaltung von NH_3 u. saurem Ammonsulfat aus dem Ammonsulfat, dann Bildung von HNO_3 u. NH_4NaSO_4 aus saurem Ammonsulfat u. $NaNO_3$, dann Spaltung von NH_4NaSO_4 in $HNaSO_4$ und NH_3, darauf Entw. von HNO_3 aus $HNaSO_4$ u. $NaNO_3$ u. schlieſslich Verb. der HNO_3 mit dem NH_3 zu NH_4NO_3, resp. gegenseitige Zers. der beiden Gase bei 230° zu N_2O u. $2H_2O$. (JSI. **12**. 10—12. London. Section. [9/1*.].) Bodl.

Th. Wilm, *Fünffach-Schwefelantimon.* Das käufliche *Schwefelantimon* zeigt häufig beim Vulkanisieren des Kautschuks ungünstige Resultate, deren Ursache in der Beschaffenheit desselben direkt nicht zu erkennen ist. Vf. schreibt dieses Verhalten der verschiedenen Zus. des *Musivgoldes* zu, das häufig mehr oder weniger $Sb_2S_5 + S_2$ beigemengt enthalte. Immerhin aber ist die Prüfung mit CS_2 ungenügend, da dieselbe zu keinen Schlüssen betreffs der technischen Verwendbarkeit des Musivgoldes wie betreffs der Menge beigemengten Schwefels berechtigt. Vf. erweist solches an zwei Proben käuflichen Musivgoldes, sowie an vier von ihm aus verschiedenen Antimonpräparaten dargestellten Proben von Sb_2S_5. Der Gehalt der verschiedenen Objekte an Gesamtschwefel weicht in einzelnen Fällen nicht unerheblich von der theoretischen Ziffer (39,58) ab. Zur teilweisen Erklärung dieser Thatsache konstatiert Vf. die Unbeständigkeit des Sb_2S_5 bei der Temperatur von 100—110°, bei welcher sich dasselbe zum Teil als solches, zum Teil durch Oxydation als Antimonoxyd verflüchtige. Sb_2S_3 bleibt unter denselben Bedingungen unverändert. — Die Einw. von CS_2 ist je nach der Abstammung, resp. Herstellungsweise des Sb_2S_5 durchaus verschieden. Der jeweilige Rückstand zeigte einen der Zus. Sb_2S_4 bis Sb_2S_3 entsprechenden und in 2 Fällen noch geringeren Gehalt an Schwefel. Die Bestimmung des Antimons als Sb_2S_5 nach Bunsen wird daher vom Vf. unbedingt verworfen. Vf. ersieht aus angeführten Verss. auch, daſs in dem aus saurer Lsg. gefällten Sb_2S_3 viel weniger freier Schwefel enthalten ist, als in dem aus der Lsg. eines Antimonsalzes. Das abweichende Verhalten des Sb_2S_5 verschiedener Darst. dem CS_2 gegenüber glaubt Vf. auf verschiedenen Charakter u. andere Art der Bindung der S-Atome zurückführen zu

müssen. (Ž. [1.] **24**. 371—88. 7/5. [April] 92. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kaiserl. Nikolai-Ingenieurakademie.) WIHTOL.

E. Aston und **W. Ramsay**, *Das Atomgewicht des Bors.* (JCh. **63**. 207—17. — C. **93**. I. 9.) ARENDT.

N. N. Ljubawin, *Über die Verteilung von Calcium und Magnesium in der Natur und einige Reaktionen ihrer Salze.* Nach den Angaben bisheriger Forscher ist in der belebten wie unbelebten Natur Ca mehr vertreten als Mg. Nur in den Meteoriten überwiegt Mg bedeutend (zuweilen um 10—20%). Vf. geht die einschlägige Litteratur von 1857—1886 durch und findet unter 1583 Gesteinsproben 1278 mit überwiegendem Ca-Gehalt. Kalk waltet hauptsächlich in den Carbonaten vor (Kalkstein, Dolomit), minder in den Silikaten, was auf die relativ gröfsere Neigung beider Elemente, die betr. Salze, bilden, zurückzuführen ist. — Auch in den Wässern überwiegt im allgemeinen Ca (in 622 Proben von 729). Mg hingegen waltet in den sog. Mineralwässern (bes. Bitterwasser), sowie in den die Naphta begleitenden Quellen, auch in einigen Seen Mittelasiens und Ostsibiriens. Im Meer herrscht Mg vor, im Schlamm am Boden aber Ca. — Im Pflanzenkörper, besonders der Phanerogamen, überwiegt Ca bedeutend, doch giebt es auch gegenteilige Fälle. Mg überwiegt (nach WOLFF) zumeist in den Samen und Körnern, so der Getreidearten, bei wechselndem Verhältnis in den einzelnen Teilen.

Im Körper der Wirbel- wie der wirbellosen Tiere herrscht Ca bedeutend vor; von allen tierischen Geweben und Fl. ist das umgekehrte konstant nur im Muskel, den Nerven, dem Gehirn (des Menschen), u. zuweilen im Weifsen des Eies. Demgemäfs wird im allgemeinen mit den Exkrementen mehr Mg ausgeschieden. Im Zusammenhang mit dem Vorwalten im Tier- und Pflanzenkörper steht der geringere Ca-Gehalt im Meer, begründet zugleich in der geringeren Löslichkeit der Ca-Carbonate, betr. welcher Vf. im Anschlufs an die bisherigen Angaben Verss. anstellt. Eine bei 26° gesättigte Lsg. von künstlichem $MgCO_3 + 3H_2O$ enthielt 0,081% MgO, von natürlichem Magnesit 0,0027% MgO; von gefälltem $CaCO_3$ bei 26°, resp. 16—18° 0,0005%, resp. 0,00053% CaO, halb soviel, als BINAU und andere angeben. Lsgg. von $MgCO_3$ geben daher mit Lsgg. von $CaCO_3$ Trübung. Von bedeutendem Einfluſs ist die Ggw. fremder Salze. Vf. weist nach, daſs die Ggw. von NaCl (2,5%, also dem Gehalt im Meerwasser nahekommend) die Löslichkeit beider erhöht. Aus einer Lsg. von $MgCl_2 + CaCl_2$ nach Maſsgabe ihrer Verteilung im Meerwasser fällt Na_2CO_3 verhältnismäſsig mehr Ca. Ggw. von NH_4Cl im Überschuſs behindert die Fällung von $MgCO_3$ in der Kälte (nicht die von Ca); beim Erwärmen, besonders beim Kochen, bildet s. der Nd. Ebenso verhält sich Glykokoll zur Fällung von Ca und Mg durch Alkalicarbonat. Ggw. von etwa 1%iger wss. Lsg. von Albumin beeinfluſst die Fällung fast gar nicht.

Daſs nach dem Tode der Schaltiere das hinterbleibende Kalkgehäuse nicht vom Meerwasser gelöst wird, begründet Vf. durch eine Reihe von Verss. bezüglich der Einw. von $CaCl_2$, resp. $MgCl_2$ in Lsg. auf $MgCO_3$, resp. $CaCO_3$. Die bisherigen Autoren sind darin einig, daſs aus $MgCO_3$ in Substanz durch $CaCl_2$-Lsg. das Mg verdrängt und durch Ca ersetzt wird, während das umgekehrte nicht stattfindet. Vf. bestätigt dieses, indem er Lsgg. von $CaCl_2$ verschiedener Konzentrationen wechselweise auf gefällte und krystallisierte $MgCO_3$, Magnesit und Dolomit, sowie $MgCl_2$-Lsg. auf $CaCO_3$ verschiedener Herkunft einwirken läſst. Dolomit wird durch eine Lsg. von $MgCl_2$ (0,3% ca.) nicht verändert, während $CaCl_2$-Lsg. den Magnesit zersetzt, obgleich unvergleichlich langsamer als pulv. $MgCO_3 + 3H_2O$. Gefällter $CaCO_3$ hingegen wird durch verd. wie starke $MgCl_2$-Lsg. weniger angegriffen als natürlicher Kalkstein (Beimengung von SO_3, SiO_2, P_2O_5). Die Rk. mit etwa 30%igen Lsgg. der Chloride verläuft in derselben Richtung, doch löst sich etwas mehr $CaCO_3$ auf, als in reinem W. (0,0009—0,0015%); der Rückstand jedoch enthält kein Mg. Beim Kochen wirkte

eine 0,3%ige Lsg. von $MgCl_2$ auf $CaCO_3$ ein, indem sich $CaCl_2$ bildete (etwa $^1/_{10}$ des Mg durch Ca ersetzt), was Vf. auf die Zersetzlichkeit des $MgCl_2$ beim Kochen zurückführt. Bezüglich der ausführlichen Daten und Zahlenbelege ist auf die Originalarbeit zu verweisen. — Vf. beobachtet endlich, daſs $MgCl_2$ in Lsg. selbst von nur 0,3% im Gegensatz zu $CaCl_2$ die Bildung von Mikroorganismen verhindert. (Ž. [1.] **24**. 389 bis 423. 7/5.* [April] 92. Moskau. Techn. Univ.-Lab.) WIHTOL.

A. E. Hunt, *Einfluſs der Atmosphärilien auf die allgemeinen Eigenschaften des unvollständig gereinigten Aluminiums und Bemerkungen über einige besondere Eigenschaften dieses Metalles.* Reines Aluminium, der Witterung ausgesetzt, hält sich sehr gut; bei einem Gehalt von einigen Prozenten Silicium überzieht es sich mit einer dicken Oxydschicht. Es läſst sich kalt walzen und schmieden, besser aber bei einer Temperatur von ca. 200°. Durch die Bearbeitung wird es fester, besonders wenn es kleine Mengen Titan, Kupfer oder Silicium enthält; je reiner es ist, um so weicher ist es. Zum Anlassen kann man es auf Rotglut erhitzen und langsam erkalten lassen oder in dünnen Streifen in kochendem Wasser erhitzen. Auf elektrischem Wege läſst es sich leicht löten. Zum Gieſsen sind Formen von Sand oder Aluminium brauchbar, man darf es aber dabei nicht viel über seinen Schmelzpunkt erhitzen, weil es sonst Gase absorbiert u. keinen guten Guſs liefert. (EM. Dez. 1892; Msc. [4.] **7**. 53.) MUHLERT.

John Gibson, *Beryllium. Teil I. Die Darstellung von Beryllerde aus Beryll.* Um gleichzeitig das feine Pulvern des Berylls für die Darst. der Beryllerde zu umgehen und die letztere möglichst schnell von Thonerde und Eisenoxyd zu befreien, erhitzt man das grobgestoſsene Mineral in einem eisernen Gefäſs mit 6 Tln. *sauren Ammoniumfluorids*, wobei sich das Mineral unterhalb Rotglut vollständig zersetzt, das anfänglich gebildete wasserlösliche Aluminiumfluorid in W. unl. wird, und die Eisenfluoride in Eisenoxyd übergeführt werden, während Berylliumfluorid in W. l. bleibt. Um die letzten Spuren Eisen von der Beryllerde zu trennen, versetzt man die Lsg. mit einem groſsen Überschuſs von Blei- oder Quecksilbersalzen u. fällt mit Schwefelammonium, wobei infolge von Massenanziehung das Eisen vollständig mitgerissen wird. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 79. 17/2.) BODLÄNDER.

H. M. Vernon, *Über die Reaktionen von Ferrisalzen mit Sulfocyaniden.* Der Vf. verteidigt seine Arbeit (**92**. II. 222) gegen einige Einwendungen von GLADSTONE (S. 251). (ChN. **67**. 66. 10/2.) BODLÄNDER.

H. N. Warren, *Magnesium-Zink-Eisen.* Ein Gemenge oder eine Legierung von Magnesium mit Zink und Eisen wird erhalten durch Elektrolyse von Magnesiumnatriumchlorid mit Zink als Kathode und Kohle als Anode u. Zufügung von Ferrochlorid, wenn die Legierung von Zink und Magnesium etwa 70% des letzteren aufgenommen hat. Aus dem Eisenchlorür gehen dann noch 12% in die Legierung. Dieselbe ist sehr spröde u. läſst sich leicht pulvern. Man erhält dieselbe Legierung auch durch die Einw. von Natriumzinklegierung auf Magnesiumnatriumchlorid und des Prod. auf Eisenchlorür. Das Pulver soll in der Photographie zur Erzeugung von Blitzlicht dienen u. viel billiger als Magnesiumpulver sein. (ChN. **67**. 78. 17/2.) BODLÄNDER.

F. Robineau u. **G. Rollin**, *Über die Anwesenheit des Ammoniaks im Zinkstaub.* Vff. haben gefunden, daſs Zinkstaub stets Ammoniak enthält, teils in freiem Zustande, teils in Form von Salzen. Wird derselbe durch verd. Schwefelsäure von Ammoniak befreit und an ammoniakfreier Luft trocknen gelassen, so enthält er nach einiger Zeit doch wieder Ammoniak. Es scheint also, daſs die Oxydation des Zinks an feuchter Luft sich ähnlich vollzieht, wie die Bildung des Rostes, der bekanntlich auch stets Ammoniak enthält. (Msc. [4.] **7**. 138.) MUHLERT.

W. N. Hartley und **H. Ramage**, *Manganborat, seine Konstitution u. Eigenschaften.* (JCh. **63**. 129—37. — C. **93**. I. 252. ARENDT.

U. Antony, *Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Iridium.* Zur Trennung von Iridium von den letzten Spuren von Platin, die es hartnäckig zurückhält, hat Vf. (**92**. I. 1004) die Eigenschaft des Platins benutzt, flüchtige Verbb. zu geben, wenn es bei ungefähr 240° mit gleichen Volumen Chlor und Kohlenoxyd behandelt wird. Nach den Mitteilungen von FÖRSTER und MYLIUS (**92**. I. 618) verflüchtigt sich aber auch Iridium, wenn man es gleichzeitig mit CO und Cl behandelt. Beide Resultate stehen somit im Widerspruch, obwohl die beiderseitigen Versuche unter so ähnlichen Bedingungen angestellt sind, daſs sich daraus die verschiedenen Resultate nicht erklären lassen. Vf. hat seine Versuche wiederholt, ohne eine Verflüchtigung von Iridium im Cl- und CO-Strome beobachten zu können. (Gz. **22**. II. 547 bis 548. 7/12. Pisa.) SACHSSE.

A. Joly und **E. Leidié**. *Atomgewicht des Palladiums.* Durch Elektrolyse eines ganz reinen Chlorpalladiumkaliums $PdCl_2.2KCl$ fanden Vff. 105,438 (H = 1, O = 15,96), durch Reduktion dieses Salzes mit Wasserstoff wurde 105,665 erhalten. Diese Zahl ist wahrscheinlich etwas zu hoch, weil das Pd etwas Chlorkalium einschlieſsen kann. Übrigens betrachten Vff. diese Zahlen zunächst nur als vorläufige und wollen die Bestimmungen mit verbesserten Apparaten wiederholen. (Cr. **116**. 146—48. [23/1.*].) SACHSSE.

C. Barus und **E. A. Schneider**, *Über das Verhalten des festen kolloidalen Silbers gegen den elektrischen Strom.* Eine Reihe weiterer Verss. mit in gröſserer Reinheit wie früher dargest. Proben kolloidalen Silbers bestätigte die von den Vff. (**91**. II. 743) früher erhaltenen Resultate. Die Spuren zurückbleibender Leitfähigkeit schreiben Vff. teils den nicht ganz zu entfernenden elektrolytischen Verunreinigungen des Silberspiegels, teils den Spuren normalen Silbers zu, die sich beim Eintrocknen bilden. Gegenüber OBERBECK (**90**. II. 152. 1065) halten Vff. daran fest, daſs die Partikelchen des kolloidalen Silbers nicht als Komplexmoleküle, sondern einfach als Körperchen normalen Silbers aufzufassen seien. (W. **48**. 327—37. Washington.) NERNST.

Organische Chemie.

I. Bewad, *Die Synthese von Mononitroparaffinen.* Vf. lieſs auf Halogennitroverbb. Zinkalkyle einwirken und erhielt dabei Nitrokörper der höheren Reihen, z. B. nach:

$$CCl_3NO_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 + C(C_2H_5)_3NO_2 + 3ZnC_2H_5Cl.$$

Gleichzeitig entstehen auch Verbb., in denen das Halogen zum Teil oder völlig durch Wasserstoff ersetzt wird. Hierbei bildet sich — bei Anwendung von ZnC_2H_5 — Äthylen, z. B.:

$$CCl_3NO_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = C(C_2H_5)_2HNO_2 + 3ZnC_2H_5Cl + C_2H_4,$$

oder es verläuft die Rk. — bei Anwendung von $(CH_3)_2Zn$ nach:

$$\text{I. } CH_3.CBrNO_2.CH_3 + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(ZnCH_3)NO_2.CH_3 + ZnCH_3Br.$$
$$\text{II. } CH_3.C(ZnCH_3)NO_2 + CH_3 + 2H_2O = CH_3.CHNO_2 + Zn(OH)_2 + CH_4.$$

Erhalten wurde aus Zinkmethyl mit Bromnitroäthan: das *Nitropropan*, $CH_3.CHNO_2.CH_3$, K. 117—120°, mit Dibromnitroäthan das *tertiäre Nitrobutan*, $C(CH_3)_3NO_2$, K. 125—127°, und das sekundäre Nitropropan; mit Chlorpikrin: tertiäres Nitrobutan; mit sekundärem Bromnitrobutan: das *tertiäre Nitropentan*, $(CH_3)_2.CNO_2.C_2H_5$, K. etwa 150°. Mit Zinkäthyl entstand aus Monobromnitroäthan: *sekundäres Nitrobutan*, $CH_3.CHNO_2.C_2H_5$, K. 138—139°, aus sekundärem Bromnitropropan: das tertiäre Nitropentan, mit Dibromnitroäthan: das *tertiäre Nitrohexan*, $CH_3.CNO_2(C_2H_5)_2$, K.

170—172°, und sekundäres Nitrobutan; mit Chlorpikrin: das *tertiäre Nitroheptan*, $C(C_2H_5)_3NO_2$, das *sekundäre Nitropentan* und *primäre Nitropropan*. (B. **26**. 129—139. 13/2. [9/1.] Neu-Alexandria. [Rufsland].) WAGNER.

C. A. Bischoff und **P. Walden**, *Über das Glykolid und seine Homologen*. Natriumsalze der α-Bromfettsäuren wurden aus diesen in äth. Lsg. mit Na-Äthyl und Ausfällen mit Ä. gewonnen, bei der Dest. im Vakuum entstehen die echten, dem Laktid entsprechenden Glykolide.

Blacker. Bromessigsaures Na liefert *Glykolid*, $C_4H_4O_4$, F. 86—87°, es geht beim Erhitzen für sich oder mit einer Spur $ZnCl_2$ in das bekannte *Polyglykolid*, F. 233°, über. Erhitzt man dies im Vakuum, so entsteht wieder das einfache Glykolid.

Anstadt. Aus α-brompropionsaurem Na entsteht *Laktid*, Polymerisation tritt nicht ein.

Begun. α-brom-n-buttersaures Na liefert das *Glykolid*, $C_8H_{12}O_4$, und etwas *Crotonsäure*.

Ostroff. α-bromisobuttersaures Na liefert *Methakrylsäure* und *α-Oxyisobuttersäure*, erstere teilweise polymerisiert.

Dafs im letzten Falle kein Glykolid entsteht, betrachten Vff. als Stütze der dynamischen Hypothese. (B. **26**. 262—65. 13/2. [2/2.] Riga. Polytechn.) WAGNER.

T. Purdie und **W. Marshall**, *Die Zerlegung von Methoxybernsteinsäure in ihre optisch aktiven Komponenten*. (JCh. **63**. 217—29. — C. **93**. I. 383.) ARENDT.

T. Purdie und **J. W. Walker**, *Optisch aktive Äthoxybernsteinsäure*. (JCh. **63**. 229—42. — C. **93**. I. 384.) ARENDT.

P. Walden, *Über die vermeintliche optische Aktivität der Chlorfumarsäure und über optisch aktive Halogenbernsteinsäure*. Vf. hat Aktivität nur u. sehr gering — 15° etwa — bei Chlorfumarsäure beobachten können, wenn die Deckplatten der Polarisationsröhren fest angezogen und dadurch doppeltbrechend waren. Bei der Darst. der Säure aus Weinsäure und PCl_5 wurde die Temperatur von 60° nicht überschritten. Behandelt man unter gleichen Vorsichtsmafsregeln 100 g Äpfelsäure mit PCl_5, so erhält man 62 g *Chlorbernsteinsäure*, $C_4H_5ClO_4$, F. 174° unter Z., die $[\alpha]_D$ +20,8, +20,8 und +21,3 zeigt. Die Beobachtung ist von Wichtigkeit, weil sie einen Fall von Substitution von OH durch Cl betrifft, wobei die optische Aktivität nicht verloren geht, was sonst meistens eintritt. Auch erhielt KEKULÉ durch HBr aus Äpfelsäure nur inaktive Brombernsteinsäure. (B. **26**. 210—15. 13/2. [26/1.] Riga. Polytechn.) WAGNER.

J. M. Lovén, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure*. Leitet man in ganz konz. Brenztraubensäure Schwefelwasserstoff ein, so entsteht ein weifser krystallin. Nd. eines sehr unbeständigen Körpers (mikr. sternförmig gruppierte Nadeln, äufserst ll. in W. und durch letzteres verändert), welchen auch BÖTTINGER erhielt und demselben die Formel $C_3H_4SO_3 + C_3H_4O_3$ zuschrieb. — Leitet man ihn vom Anfange an verd. Brenztraubensäure oder in die wss. Lsg. des obigen Prod. am besten bei 60—70° Schwefelwasserstoff ein, bis mit Phenylhydrazinacetat keine Fällung auf Brenztraubensäure mehr eintritt, fügt dann zur völlig gesättigten Lsg. rauchende Salzsäure, so scheidet sich ein dickes, schwach gelbliches Öl aus, welches zu einem krystallin. Kuchen erstarrt. Letzterer Körper ist, wie schon früher (1884) von ihm vermutet, *Trithiodilactylsäure*, $HOCO.CH(CH_3)—S—S—S—CH(CH_3).CO_2H$ (F. 98° glzd., fettig anzufühlende Blättchen, ll. in h. W., sll. in h. Chlf.), eine ausgezeichnete Säure, welche Carbonate zersetzt, aber keine gut definierten Salze liefert.

Für die angenommene Formel sprechen folgende Gründe:

1. Die Lsg. der Säure in Natronlauge, Kalilauge, Kaliumcarbonat oder Ammoniak

spaltet schon beim Stehen in der Kälte und sofort beim Erwärmen Schwefel unter Bildung von *Dithiodilactylsäure* $(HOCOC_2H_4)_2S_2$ ab.

2. Die Säure wird scheinbar glatt zu Schwefelwasserstoff, und Thiomilchsäure reduziert:

$$(HO.CO.C_2H_4.S)_2S + 2H_2 = 2HO.CO.C_2H_4.SH + H_2S.$$

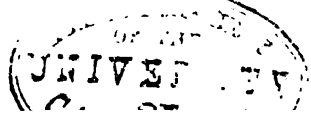
3. Gegen die noch mögliche Formel einer Säure, welche zugleich Sulfid und Sulfhydrat wäre, spricht, daſs der betreffenden Säure der Charakter einer Mercaptansäure abgeht.

4. Durch Einw. von Brom und W. wird die Säure zu *α-Sulfopropionsäure* oxydiert, welche als *Bariumsalz*, $C_2H_4(CO_2)(SO_3)Ba + 1^1/_2H_2O$ (anscheinend recht winklige, glzd. Schuppen aus W.), isoliert wurde. — Nach der Vorschrift von KURBATOW dargestelltes α-sulfopropionsaures Barium zeigte Übereinstimmung im Krystallwassergehalt, Löslichkeit und Aussehen. (Jpr. [2.] **47**. 173—82. 30/1. [Nov. 1892.] Gothenburg. Chem. Lab. des CHALMERS'schen Inst.) WACHTER.

Bernard Dyer u. J. F. H. Gilbard, *Über das Vorkommen und die Menge von freien Fettsäuren in Ölkuchen.* 25 Leinkuchen, die kurze Zeit nach der Darst. zur Unters. gelangten, enthielten durchschnittlich 2% des Öles, resp. 0,2% des Kuchens an freien Fettsäuren. Bei 12 unreinen Kuchen enthielt das Öl 19% freie Fettsäuren, bei einem verdorbenen Kuchen 22% freie Fettsäuren. Die Bestimmung erfolgt durch Titration der alkoh. Lsg. des Öles mit alkoh. Kalilauge u. Phenolphtaleïn. (JSI. **12**. 8—9. London Section. [9/1*.] BODLÄNDER.

F. S. Kipping, *Die Reduktionsprodukte von Dimethyldiacetylpentan.* (JCh. **63**. 111—21. — C. **93**. I. 254.) ARENDT.

N. Demjanow, *Über die Einwirkung salpetriger Säure auf Tetramethylendiamin.* Durch Wechselzersetzung des salzsauren *Tetramethylendiamins* mit $AgNO_2$ wird das Nitrit in fast farblosen Krystallen erhalten. Die 5%ige wss. Lsg. desselben, im Kolben erwärmt, beginnt bei 80—90° unter N-Entbindung sich zu zersetzen, wobei die Temperatur des Bades auf 125—130° erhöht werden muſs. Die sich im gekühlten Rezipienten nicht verdichtenden Anteile werden durch eine Röhre mit NaOH in Brom eingeleitet. Im Rezipienten sammelt sich eine gelbliche Fl. von widerlichem Geruch; nach dem Trocknen zerfällt dieselbe beim Destillieren in 6 Fraktionen, von denen bei drittmaliger Dest. die zwischen 65—70° und 110—118° hervortreten, sowie ein zwischen 205—215° übergehender Anteil, eine Fl. von gelblicher Farbe u. üblem Geruch. Letztere erwies sich als unreines *Nitrosopyrolidin*, $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>N.NO$, (K. 215°). Die erste Fraktion war *Tetrahydrofurfuran*, $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>O$ (K. 67°). In W. ll., und zwar in k. leichter als in h. Aus dem zweiten Anteil wurde erhalten der Alkohol C_4H_8O. K. 112—114°; D^0_0. 0,8635, $D^{18.5}_0$. 0,8484. Durch Bestimmung der Ätherifikationsgeschwindigkeit wurde der A. als primärer erkannt: $CH_2=CH—CH_2—CH_2.OH$. Der Essigsäureester, eine farblose, in W. unl. Fl., sd. bei 122—124°. Das Bromid $C_4H_8Br_2$, K. 174—175°, D^0_0. 1,829, $D^{18.5}_{18.5}$. 1,807, erwies sich als identisch mit dem vergleichsweise dargestellten *β-Butylenbromid*, $CH_3—CHBr—CH_2—CH_2Br$. — Im Gefäſs mit Brom schieden sich Krystalle aus von *Erythrentetrabromid*, $C_4H_6Br_4$ (F. 115—116°). — Der bei 130° nicht übergegangene Rückstand wurde unter vermindertem Druck destilliert und enthielt zwei Glykole; dieselben gaben beim Bromieren obiges 1.3-Dibrombutan (K. 174—175°; D^0_0. 1,834, $D^{18.5}_0$. 1,811) und Tetramethylenbromid (K. 187—191°; D_0. 1,8466, $D^{18.5}_0$. 1,8188), das 1,4-Dibrombutan. Die ganze Rk. glaubt Vf. durch folgende Gleichungen veranschaulichen zu können:



$$\text{I} \quad C_4H_6{<}\begin{matrix}NH_2HNO_2\\NH_2HNO_2\end{matrix} = C_4H_8(OH)_2 + N_4 + 2H_2O,$$

$$\text{II a.} \quad C_4H_6{<}\begin{matrix}NH_2HNO_2\\NH_2HNO_2\end{matrix} = C_4H_8O + N_4 + 3H_2O,$$

$$\text{b.} \quad C_4H_6{<}\begin{matrix}NH_2HNO_2\\NH_2HNO_2\end{matrix} = C_4H_8NNO + N_2 + 3H_2O,$$

$$\text{III} \quad C_4H_6{<}\begin{matrix}NH_2HNO_2\\NH_2HNO_2\end{matrix} = C_4H_6 + N_4 + 4H_2O.$$

(Z. [1.] **24**. 346—55. 7/5.* [9/4.] 92.) WIHTOL.

E. Buchner u. **M. Fritsch**, *Über 4-Phenylpyrazol.* Diazoessigsäuremethylester giebt mit Phenylpropiolsäuremethylester oder α-Bromzimmtsäuremethylester 4-Phenylpyrazoldicarbonsäureester, bezw. Brompyrazolindicarbonsäureester, die beim Verseifen beide dieselbe *4-Phenylpyrazoldicarbonsäure*, $C_{11}H_8N_2O_4$, Nädelchen aus heißem W., F. 243° u. Zers., liefern, $C_{11}H_6CaN_2O_4 + 4H_2O$. *4-Phenylpyrazol*, $C_9H_8N_2$, Nadeln, F. 78°, K. 280—290°; $C_9H_8N_2.HCl$, F. 144—145°; $(C_9H_8N_2)_2.H_2PtCl_6 + 2H_2O$, hellgelbe Prismen, F. 218°; *Benzoylphenylpyrazol*, $C_9H_7N_2.CO.C_6H_5$, Nädelchen, F. 57 bis 59°. Für die Konstitution ist das Fehlen der Fluorescenzreaktion entscheidend, die Carboxyle sind demnach nicht benachbart. (B. **26**. 256—58. 13/2. [2/2.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Ed. Buchner und **H. Dessauer**, *Über 5-Phenylpyrazol.* Zimmtester u. Diazoessigester vereinigen sich zu *5-Phenylpyrazolin-3-4-dicarbonsäureester*, die Verb. ist früher als *Zimmtdiazoessigester* (**88**. 1329) beschrieben. *Diäthylester*, $C_{15}H_{18}N_2O_4$, F. 79°; Dimethylester, $C_{13}H_{14}N_2O_4$, F. 105°; *3-Äthyl-4-methylester*, $C_{14}H_{16}N_2O_4$, F. 76°; 3-Methyl-4-äthylester, F. 107°; *Ag-Verbindung des Diäthylesters*, $C_{15}H_{17}N_2O_4$; *Amid*, $C_9H_8N_2(CONH_2)_2$, F. 228° u. Zers.; *Dicarbonsäure*, $C_9H_8N_2(COOH)_2$, F. 178° u. Zers.; liefert mit K_3FeCy_6 in alkoholischer Lösung zu *5-Phenylpyrazol-3-4-dicarbonsäure*, $C_{11}H_8N_2O_4$, F. 243° unter Zersetzung; hieraus *5-Phenylpyrazol*, $C_9H_8N_2$, Blättchen aus A., F. 228°: $C_9H_8N_2.HCl$, Nadeln, F. 215—218°; $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$, orangerot, F. 287° u. Zers. Kocht man die 5-Phenylpyrazolindicarbonsäure anhaltend mit HCl, so entsteht *5-Phenylpyrazolinchlorhydrat*, $C_9H_{10}N_2.HCl$, F. 162°. Die beschriebenen Verbb. können sich übrigens auch vom 3-Phenylpyrazol ableiten. Vf. giebt einer vorauszusetzenden Anziehung zwischen Phenyl- und Imidogruppe halber der ersteren Möglichkeit den Vorzug. (B. **26**. 258—61. 13/2. [2/2.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Louis Simon, *Die Theorie des unsymmetrischen Kohlenstoffatoms und die letzten Arbeiten von Emil Fischer.* Vf. giebt zunächst eine Zusammenfassung der Theorie des unsymmetrischen Kohlenstoffatoms, erläutert an Beispielen von Isomeriefällen, und dann eine Übersicht der von FISCHER bei seinen Synthesen in der Zuckergruppe benutzten Methoden. (Msc. [4.] **7**. 81—106.) MUHLERT.

W. Stoeder, *Ammoniumpikrat.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß pikrinsaures Ammonium nicht explosiv ist, vermutlich, weil es schon unter Explosionstemperatur dissociert. (NedPh. **5**. 51.) MUHLERT.

Nastjukow, *Witz' Oxycellulose.* Das durch Einwirkung einer Chlorkalklsg. auf Cellulose erhaltene Prod. ist nach GEORG WITZ *Oxycellulose*, der nach Analysen von ROSENSTIEHL und NÖLTING die Zus. $(C_6H_{10}O_5)_4 + O$ zukommt. Andere erhielten durch verschiedene Oxydationsmittel ähnliche Körper, so GIRARD *Hydrocellulose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, CROSS und BEVAN das Oxydationsprod. $C_{18}H_{26}O_{16}$. Vf. untersucht systematisch die Einw. von Chlorkalklsg. verschiedener Konzentration auf Filtrierpapier von SCHLEICHER und SCHÜLL, wobei er findet, daß eine merkliche Einw.

erst durch Lagg. von 2° B. erfolgt. Die Oxycellulose nach WITZ, vom Vf. möglichst aschefrei dargestellt, zeigte eine den Formeln $3C_6H_{10}O_5 + O$ und $4C_6H_{10}O_5 + O$ nahekommende Zus. u. enthielt unter allen Umständen etwa 65—70% unveränderter Cellulose. Dem wirksamen Prinzip, der eigentlichen Cellulose, kommt also nach Vf. wohl die Formel $C_6H_{10}O_6$ zu, während obige Prodd. zudem Cellulose in verschiedenem, dem angegebenen nahekommenden Verhältnis enthalten und so die verschiedenen Angaben betreffs der Formel erklären lassen. (Ž. [1.] **24**. 256—75. 9/4.* [1/2.] 92. Moskau. Techn. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Augustus E. Dixon, *Entschwefelung substituierter Thioharnstoffe.* Wie der Vf. (**89**. II. 924) hervorhob, werden gewisse disubstituierte aliphatische Thioharnstoffe durch Kochen mit einer alkal. Lsg. eines Bleisalzes nicht entschwefelt. Eine genauere Unters. der Thioharnstoffe gegen alkal. Bleilsg. ergab folgendes. Alle monosubstituierten Thioharnstoffe werden entschwefelt. Die tri- und wahrscheinlich auch die tetrasubstituierten Thioharnstoffe werden nicht entschwefelt. Disubstituierte Thioharnstoffe werden nur dann entschwefelt, wenn eine oder zwei aromatische Gruppen darin enthalten sind. Bei den die Allylgruppe enthaltenden Thioharnstoffen wird zuweilen teilweise Entschwefelung beobachtet, u. die Unterschiede von den aromatischen Thioharnstoffen treten nicht so scharf hervor, wie bei den Thioharnstoffen, die Alkyle enthalten. Es liegt dies vermutlich an der Schwierigkeit, reine Allylderivate zu erhalten.

Folgende Verbb. werden beschrieben: *Symmetrischer Diisobutylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_4H_9)_2$, farblose, rhombische Tafeln, F. 87—88°. *Di-(sekundär)-Butylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_4H_9)_2$, kleine, rhombische Tafeln, F. 100—101°. *Methyl-(sekundär)-butylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(CH_3)(C_4H_9)$, flache, rhombische Krystalle, F. 79—80°. *Äthyl-(sekundär)-butylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_2H_5)(C_4H_9)$, glänzende, flache Krystalle, F. 57—58°. *Phenyl-(sekundär-)butylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_6H_5)(C_4H_9)$, lange, farblose Nadeln, F. 100—101°. *Diisoamylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_5H_{11})_2$, glänzende, kleine, weiße Säulen, F. 72—73°. *Methylisoamylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(CH_3)(C_5H_{11})$, schöne, glasglänzende Rhomben, F. 75—76°. *Äthylisoamylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_2H_5)(C_5H_{11})$, weiße, krystallinische M., F. 45—46°. *Phenylisoamylthioharnstoff*, $CSN_2H_2(C_6H_5)(C_5H_{11})$, glasglänzende, rhombische Tafeln, F. 101—102°. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 82. 17/2.) BODLÄNDER.

C. Häussermann, *Über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols.* II. (Forts. zu S. 422). Auch als die alkoh. Lsg. des Nitrobenzols allmählich zu einer mit H_2SO_4, resp. H_2SO_4 und A. beschickten Zersetzungszelle gegeben wurde, bildete sich Anilin nur spurenweise, daneben Benzidin und ein Teil des Nitrobenzols blieb unverändert. Die Gewinnung des Anilins aus Nitrobenzol auf elektrolytischem Wege erscheint demnach ausgeschlossen, und dasselbe gilt für o- und p-Toluidin, wiewohl diese in etwas größerer Menge als Anilin gebildet werden. Vielleicht läßt sich der Strom aber für die Erzeugung von Hydrazoverbb., resp. p-Diaminen benutzen, wenn es gelingt, eine geeignete Verwertung des an der Anode entstehenden Sauerstoffes zu finden. Günstiger verläuft die elektrolytische Reduktion solcher Substanzen, von denen man wss. Lagg. anwenden kann, z. B. der m-Nitrobenzolsulfosäure, aus welcher *Metanilsäure* leicht in guter Ausbeute erhalten wird. Weniger einfach verläuft die Reduktion von Dinitrosulfosäuren. (ChZ. **17**. 209. 15/2. Stuttgart.) BODLÄNDER.

K. Elbs, *Über elektrolytische Reduktionsprozesse.* Bei Anwendung einer Bleiplatte oder einer Quecksilberschicht als Kathode wurden durch Elektrolyse von Nitrobenzol in einem Gemisch von Kalilauge u. A. *Azoxybenzol* u. *Azobenzol* in wechselnden Verhältnissen erhalten. p-Nitrotoluol lieferte p-Azoxytoluol und p-Azotoluol,

aber in schlechterer Ausbeute als Nitrobenzol die niederen Homologen. o-Nitrophenol lieferte dagegen hauptsächlich o-Amidophenol. In saurer Lsg. erhielt der Vf. unter Anwendung von Zink als Kathode aus Nitrobenzol als Hauptprod. Anilin. Das von HÄUSSERMANN's Befund (s. o.) abweichende Ergebnis kann dadurch erklärt werden, daſs die Reduktion nicht durch den Strom, sondern durch das als Kathode dienende Zink bewirkt wurde, während HÄUSSERMANN eine Platinkathode anwandte. Zink war zwar nur spurenweise in der Kathodenflüssigkeit nachzuweisen, doch ist es wahrscheinlich, daſs dasselbe unter Reduktion des Nitrobenzols in Lsg. ging und an benachbarter Stelle durch den Strom wieder metallisch abgeschieden wurde. Bei der Oxydation von Anilin durch den Strom entsteht nach GOPPELSRÖDER als Endprod. Anilinschwarz. (ChZ. **17**. 209—10. 15/2.) BODLÄNDER.

L. Gattermann und **C. Koppert**, *Über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols zu p-Amidophenol.* Nitrobenzol wurde in der dreifachen Menge konz. H_2SO_4 gelöst und mit so viel W. versetzt, daſs eben eine schwache Trübung eintrat. Diese Lsg. befand sich mit der Kathode in einer Thonzelle, die Anode tauchte in 50%ige H_2SO_4. Nach einigen Stunden erstarrte die Kathodenflüssigkeit zu farblosen Krystallen, die in eine blaugrüne Fl. eingebettet waren. Die Krystalle bestanden aus *p-Amidophenol*. Die Bildung desselben wird so erklärt, daſs zuerst Phenylhydroxylamin bei der Reduktion entsteht, welches sich in analoger Weise wie $C_6H_5.\underset{\underset{NO}{|}}{N}.C_6H_5$ zu $C_6H_5.NH.C_6H_4.NO$ nach dem Schema umlagert: $C_6H_5.NH.OH = C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$. (Vergl. oben HÄUSSERMANN). (ChZ. **17**. 210. 15/2. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Robert Otto und **Julius Tröger**, *Zur Frage nach der Konstitution der „Jodide aromatischer Sulfosäuren"*. Die Auffassung des essigsauren Chlors als gemischtes Anhydrid von Essigsäure und unterchloriger Säure etc. (SELIWANOW S. 306) veranlaſst Vf., die **91**. I. 617 beschriebenen Verbb. für gemischte Anhydride, z. B. Benzolsulfonsäurejodid für Benzolsulfinsäureunterjodigsäureanhydrid zu halten. Hierüber werden Unterss. folgen. Für diese Auffassung spricht, daſs bei Einw. der Jodide auf Natriumäthylat, bezw. Phenylat neben benzolsulfinsaurem Salz Jodoform, bezw. Jodphenol entstehen. (B. **26**. 154—55. 13/2. [17/10. 92.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Adolf Baeyer, *Über die hydrierten Derivate des Benzols.* Chinit (**92**. I. 700) liefert mit konz. HJ ein Dijodid, das durch Zn-Staub und Eg. in Hexahydrobenzol (Cyclohexan) übergeht, verd. HJ liefert das Jodhydrin *(Jodcyclohexanol)*. Dies geht durch Zn-Staub und Eg. in *Cyclohexanol* (Hexahydrophenol) über, das wie Fuselöl riecht. Alkalien scheinen aus dem Jodhydrin *Cyclohexenol* (Tetrahydrophenol) zu bilden. Aus dem Hexahydrophenol entsteht durch konz. HBr Bromcyclohexan, daraus durch Alkali *Cyclohexen (Tetrahydrobenzol)*. Das früher beschriebene Cyclohexadien kann in geringster Menge durch das Absorptionsspektrum erkannt werden, das seine alkoh. Lsg. beim Zusatz konz. H_2SO_4 zeigt, es enthält zwei starke Streifen im Gelb u. Grün und einen schwachen im Blau. *Ketohexamethylen* wird wahrscheinlich aus Cyclohexanol durch Oxydation entstehen, zunächst ist es — analog der Bildung von Methylketopentamethylen aus Methyladipinsäure (SEMMLER S. 297) — durch Dest. von *Pimelinsäure* mit Natronkalk erhalten worden. (B. **26**. 229—31. 13/2. [31/1.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

C. A. Lobry de Bruyn, *Darstellung des o-Dinitrobenzols.* Bei der Darst. des m-Dinitrobenzols entstehen bekanntlich auch o- und p-Dinitrobenzole, aus diesen Rückständen erhält man 15—20% o-Dintrobenzol. Man erhitzt 0,5—1,0 kg der Rückstände mit 2 Teilen HNO_3 (1,4) bis zur Lsg., sd. noch $^1/_2$ Stunde gelinde zur Oxy-

dation harzartiger Verunreinigungen und gießt unter Umrühren in 5—6 Raumteile kalte HNO_3. Bald scheiden sich Krystalle von o-Dintrobenzol ab, die man abfiltriert und mit HNO_3 wäscht, ehe undeutlich krystallinische Teilchen von unreinem m-Dinitrobenzol auftreten. Aus A. krystallisiert man dann um. (B. **26**. 266—67. 13/2. [14/11. 92.].) WAGNER.

N. Kischner, *Über die Hydrogenisation des Benzols.* BERTHELOT giebt an, daſs bei Übergang von Benzol in Hexahydrobenzol u. Hexan als intermediäre Prodd. die KW-stoffe C_6H_8 und C_6H_{10} auftreten, was Vf. zum Gegenstand seiner Unters. macht. Bei 24-stünd. Erhitzen von Benzol mit HJ im zugeschmolzenen Rohre auf 260—270° erhält er nur C_6H_{12}, ebenso beim Wiederholen des Verf. mit dem noch nicht hydrogenisierten Rest. Beim 2-maligen Erhitzen von Hexahydrobenzol mit HJ gingen etwa 20% desselben in Hexan über; nach der Analyse resultierte $C_6H_{14} + 3C_6H_{12}$. (Ž. [1.] **24**. 450—54. 7/5.* 92. Moskau. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Adolf Baeyer, *Synthese eines Dihydrocymols.* Durch Behandeln des Natriumsuccinylobernsteinsäureesters mit Jodalkylen sind dargest. worden: *Diäthyl, Di-n-propyl- u. Di-iso-propylsuccinylobernsteinsäureäther*, hieraus dialkylierte Diketone des Hexamethylens. Gemischte Alkylverbb. des Succinylobernsteinsäureesters können nur durch successive Einführung der Alkyle erhalten werden, und zwar muſs die höhere zuerst eingeführt werden. Vf. erhielt *Methyl-n- und Methyl-iso-propylsuccinylobernsteinsäureäther*, aus letzterem folgeweise Diketon-Chinit-Dibromid u. *Methylisopropyldihydrobenzol oder Dihydrocymol.* Zweifelhaft ist noch, ob der Körper Terpinen ist, jedenfalls liegt ein *Terpen* vor. (B. **26**. 232—34. 13/2. [31/1.] München. Lab. d. Akad. der Wissensch.) WAGNER.

C. E. Linebarger, *Die Löslichkeit von Triphenylmethan in Benzol.* Der Vf. wollte die Löslichkeit der verschiedenen allotropen Modifikationen des Triphenylmethans untersuchen, erhielt aber nur Lgg., die mit der Molekularverb. von Triphenylmethan und Benzol gesättigt sind oder mit der beständigsten Modifikation des Triphenylmethans, die bei langsamer Verdunstung aus der alkohol. Lg. gewonnen wird. Es lösen 100 Teile Bzl. Teile Triphenylmethan:

T	3,9	4,0	12,5	13	16,1	19,4	23,1	37,5
Triphenylmethan	3,90	4,06	5,18	5,51	6,83	7,24	8,95	10,48

T	42	44,6	50,1	55,5	71	76,2°
Triphenylmethan	19,61	22,64	30,64	40,51	140,00	319,67.

Bei 3,9° erstarrt das Bzl., dessen Gefrierpunkt durch das darin enthaltene Triphenylmethan um 0,83 (berechnet 0,799°) herabgesetzt wird. 3,9° ist also ein vierfacher Punkt des Gemisches, bei welchem neben einander festes Bzl., die feste Molekularverb. $C_6H_6 + (C_6H_5)_3CH$, Lg. u. Gas existieren. Bis zu 37,5° existieren neben der Lg. nur Krystalle der Molekularverb., oberhalb dieser Temperatur nur Krystalle von Triphenylmethan. Auch 37,5° ist deshalb ein vierfacher Punkt, gebildet aus den Phasen Triphenylmethan, Doppelverb., Gas und Fl. Eine plötzliche Zunahme der Löslichkeit findet auſser bei 37,5 auch bei 76,2° statt, wo die feste Molekularverb. im geschlossenen Rohre schmilzt u. kein festes Triphenylmethan mehr existenzfähig ist. — Fügt man Benzol allmählich zu festem Triphenylmethan, so wird es unter Wärmeentwicklung absorbiert und beim Erhitzen geht die M. in eine zähe Fl. über; die eine Suspension von Triphenylmethan in seiner Lg. darstellt. Die Temperatur, bei welcher die M. eben zähflüssig wird, liegt um so tiefer, je mehr Bzl. zugefügt worden ist. Sie liegt bei gleichen Molekülen Bzl. und Triphenylmethan bei 76° und tiefer bei folgenden Mischungen:

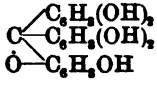
T.	Triphenyl-methan in Grammen	Benzol in Grammen	Mol. C_6H_6 auf 1 Mol. $(C_6H_5)_2CH$	100 Tle. Bzl. l. Teile Triphenyl-methan
52°	4,88	5,50	3,52	36,92
45	4,88	6,37	4,08	23,04
17	4,88	8,29	5,31	6,98.

(AmCh. **15**. 45—49. Januar. Chicago.) BODLÄNDER.

M. Ikuta, *m-Amidophenol und seine Derivate. Erste Mitteilung.* Nach älteren Angaben ist *m-Amidophenol* ein unbeständiger, schlecht krystallisierender Körper, während die technische Darst. desselben Prodd. von grofser Beständigkeit ergeben hat. Nach der Vorschrift von A. LEONHARDT und Co. (**90**. I. 455) wurde m-Amidophenol durch Erhitzung von Resorcin mit Chlorammonium und NH_3 auf 200° dargestellt, von Resorcin durch Extraktion des angesäuerten Prodd. mit Ä. getrennt und durch Krystallisation aus Toluol gereinigt. Es wurden so 50% der theoretischen Ausbeute erhalten. Farblose Prismen vom F. 122—123°, ll. in A., Ä., Eg. und W., wl. in Toluol und Bzl., unl. in Chlf., CS_2, PAe. In Säuren und Alkalien ist der Körper ll., seine alkal. und wss. Lgg. oxydieren sich leicht an der Luft. Die reinen trocknen Krystalle erleiden keine Zers. Von den Salzen schm. das Hydrochlorid bei 229°, das Hydrobromid bei 229°, das Hydrojodid bei 209°, das saure Sulfat bei 152°. Mit gleichviel Essigsäureanhydrid gemischt, erwärmt sich das m-Amidophenol und bildet *Monoacetyl-m-amidophenol*, $C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_2H_3O}$, F. 148—149°, welches sich in Alkalien leichter l. als in W. und demnach die Acetylgruppe am Stickstoff enthalten mufs. Mit der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 150—160° erwärmt, bildet m-Amidophenol das *Diacetyl-m-amidophenol*, $C_6H_4{<}^{O.C_2H_3O}_{NHC_2H_3O}$, farblose, bei 101° schm. Tafeln. Durch Säuren oder Alkalien wird die Substanz nicht aus der ätherischen Lsg. extrahiert.

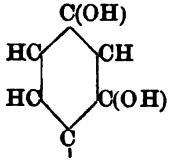
Bei Mischung einer Lsg. von 1,5 g Metamidophenol in 15 g 10%iger Natronlauge mit 4 g Benzoylchlorid entsteht unter Erwärmung *Dibenzoyl-m-amidophenol*, $C_6H_4{<}^{O.C_7H_5O}_{NHC_7H_5O}$, F. 153°. Dasselbe geht bei Behandlung der alkoh. Lsg. mit der theoretischen Menge alkoh. Kalilauge in *Monobenzoyl-m-amidophenol*, $C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_7H_5O}$, F. 174°, über, welches in W. wl., in Alkalien, ohne Zers. zu erleiden, ll. ist. — Durch Behandlung der Lsg. von 1 g m-Amidophenol in 95%iger Essigsäure mit 4,5 g Brom entsteht *Tribrom-m-amidophenol*, $C_6HBr_3{<}^{OH}_{NH_2}$, F. 121°, welches ll. in Alkalien, unl. in Säuren ist. (AmCh. **15**. 39—44. Januar. Worcester. Mass.) BODLÄNDER.

N. Caro, *Über das Trioxyaurin aus Brenzkatechin.* Vf. hat (**92**. I. 742; II. 744) nachgewiesen, dafs die Aurincarbonsäuren Beizen anfärben, so lange sie ein Carboxyl und ein Hydroxyl in Orthostellung enthalten. Auch bei drei benachbarten Hydroxylen tritt Beizenfärbung ein. Gleiches ist der Fall, wenn die Verb. zwei Paare von o-Hydroxylen enthält, wie am Trioxyaurin aus Brenzkatechin gezeigt wird.



Man erhält es nicht aus Methylendibrenzkatechin und Brenzkatechin mittels H_2SO_4 etc., wohl aber aus Brenzkatechin (5), $ZnCl_2$ (5) u. Ameisensäure (2) bei dreistündigem Erhitzen auf 115°. Die Schmelze wird mit HCl behandelt, mit A. ausgezogen und diese Lsg. mit Ä. gefällt. *Methylendibrenzkatechin*, $CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2$, Nadeln aus 50%iger Essigsäure, F. 220° unter Zers., aus Brenzkatechin und Formaldehyd. (B. **26**. 254—55. 13/2. [2/2.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Emerich Selch, *Über das Diresorcin und die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe.* Für die Bestimmung der Konstitution des Diresorcins liegt bisher kein Versuchsmaterial vor. Der Vf. versuchte, durch Oxydation eines Benzolkernes zu einer Dioxybenzoësäure zu gelangen, konnte aber keine solche erhalten, da immer vollständige Oxydation eintrat. Dagegen gelang es, aus dem Tetraäthyläther des Diresorcins durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. eine äufserst geringe Menge eines bei 97—98° schm. Prod. zu erhalten, das in W. wl., in Natriumcarbonat ll. ist und danach, ohne dafs eine Analyse möglich war, für *Diäthoxybenzoësäure*, $CO_2H:OH:OH = 1:2:4$, angesprochen wurde.



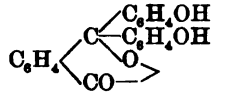
Wenn dieser Schlufs richtig ist, mufs einer der beiden Kerne im Diresorcin die nebenstehende Formel besitzen. Es gelang nicht, durch Äthylierung mit 1, 2 und 3 Molekülen Jodäthyl und Kali oder durch die Einw. von Amylnitrit oder HNO_2 unsymmetrisch konstituierte Derivate des Diresorcins zu erhalten, deren Darst. versucht wurde, weil von ihnen ein verschiedenes Verhalten beider Benzolkerne bei der Oxydation zu erwarten gewesen wäre.

Durch Eintragen von Diresorcin in H_2SO_4, die auf 150—160° erhitzt wurde, wurde ein Körper der Zus. $C_{12}H_8SO_6$ erhalten, der bei 300° noch nicht schmilzt, in farblosen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert, in Ä. und W. fast ganz unl. und in A. und Eg. ll. ist. Der Körper giebt ein bei 256° schm. Triacetylderivat und ist demnach ein *Monosulfon des Diresorcins* von der Zus. $C_{12}H_4SO_2(OH)_4$. Durch HJ konnte das Sulfon nicht reduziert werden. — Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt H_2SO_4 auf Diresorcin unter Entstehung einer *Disulfonsäure des Diresorcins* ein, von der nur das Bleisalz, $C_{12}H_4(OH)_4(SO_3)_2Pb + 4H_2O$, isoliert werden konnte. Weder andere Salze, noch die freie Säure konnten aus dem Bleisalz gewonnen werden, da erstere zu leicht löslich sind und die Lsg. letzterer beim Eindampfen sich zersetzt. Auch ein Tetraacetylderivat der Säure zu gewinnen, gelang nicht, sondern es entstand bei der Acetylierung nur eine intensiv violett gefärbte amorphe Masse. (MCh. **14**. 1—7. Januar. [17/11.* 92.].) BODLÄNDER.

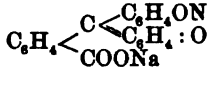
N. Collie und **W. S. Myers**, *Die Darstellung von Orcin und anderen Kondensationsprodukten aus Dehydracetsäure.* (JCh. **63**. 122—28. — C. **93**. I. 87.) ARENDT.

P. Friedländer, *Über eine neue Reaktion des Phenolphtaleïns.* Die BAEYER'sche Formel (I) des Körpers scheint dem Vf. nicht zu erklären, weshalb nur die Salze gefärbt sind, u. er glaubt deshalb, dafs die Salze andere Konstitution (II) haben, und die Salzbildung in ähnlicher Weise wie bei den Rosanilinsalzen erfolgt. Die Chinongruppe, die er in den Salzen annimmt, soll die Farbe verursachen, ihre Anwesenheit scheint durch die Bildung von Phenolphtaleïnoxim (III) in alkal. Lsg.

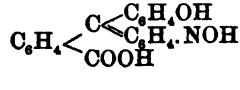
I



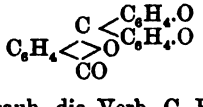
II



III



gestützt zu werden. (Zur Erklärung der farbigen Salze brauchen freilich die Chinongruppen nicht herangezogen zu werden, der Umstand, dafs in den Salzen der Rest:



als Ion erscheint, genügt vollständig. Auch p-Nitrophenol ist in wss. Lsg. nicht, in alkal. aber intensiv gelb gefärbt. Ref.) *Phenolphtaleïnoxim*, $C_{20}H_{15}NO_4$, F. 212° unter Zers., liefert mit H_2SO_4-haltigem A. und Zinkstaub die Verb. $C_{20}H_{17}NO_3$, Nadeln aus A., F. 256°, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 *p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure*, $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4.COOH$, F. 210° unter Zers.,

und p-Amidophenol. Diese letzteren Produkte entstehen auch durch W. und verd. HCl im Rohr oder durch Schmelzen mit NaOH. (B. **26**. 172—79. 13/2. [23/1.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) WAGNER.

O. Forte, *Neue Derivate der Kresolglykolsäure* (vgl. **90**. II. 749). Vf. beschreibt eine Anzahl Salze der *o-, m- u. p-Kresolglykolsäure*. Kalisalze. o-Kresolglykolsäure, $C_9H_9O_3K$, ll. in W. und A., glänzende, weifse Nadeln. m-Kresolglykolsäure, ebenfalls krystallwasserfrei, ll. in W., weniger l. in A. p-Kresolglykolsäure, wasserfrei, glänzende Blättchen, die in h. W. viel leichter l. sind, als in k. W. — Natronsalze. o-Säure, $C_9H_9O_3Na.H_2O$, sll. in W. und daher schwierig krystallisierend, weniger l. in A., daraus in weifsen, glänzenden Blättchen sich abscheidend. m-Säure, $C_9H_9O_3Na.2H_2O$, krystallisiert beim Abkühlen der wss. Lsg. in weifsen Blättchen. p-Säure, $C_9H_9O_3Na.H_2O$ oder $C_9H_9O_3Na.1^1/_2H_2O$. — Ammoniumsalze. o-Säure, $C_9H_9O_3(NH_4).^1/_2H_2O$, sll. in W. und A., krystallisiert in prismatischen Nadeln. m-Säure, $C_9H_9O_3(NH_4)$, ebenfalls ll., krystallisiert in feinen Nädelchen. p-Säure, $C_9H_9O_3(NH_4)$, bildet farblose, grofse Tafeln, l. in W. — Lithiumsalze. o-Säure. $C_9H_9O_3Li.2^1/_2H_2O$, ll. in A. und W. m-Säure, $C_9H_9O_3Li.H_2O$, dem vorigen sehr ähnlich. p-Säure. $C_9H_9O_3Li.H_2O$, perlmutterglänzende, ll. Täfelchen. — Bariumsalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Ba.4H_2O$. m-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Ba.6H_2O$. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Ba.2H_2O$. — Strontiumsalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Sr.4H_2O$, weifse Blättchen, in k. W. wl., in h. W. sll. m-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Sr.4H_2O$, glänzende Täfelchen, in h. W. ll. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Sr$. — Calciumsalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Ca.3H_2O$, seidenglänzende, lange Nadeln. m-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Ca.3H_2O$. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Ca.H_2O$. — Magnesiumsalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Mg.6H_2O$, krystallisiert in warzenförmig gruppierten, glänzenden Schüppchen. m-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Mg.4H_2O$, bildet Warzen von strahlenförmiger Struktur, ll. in W. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Mg.4H_2O$, prismatische, sternförmig gruppierte Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ihr W. teilweise verlieren. — Zinksalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Zn.3H_2O$, feine, seidenglänzende Nadeln, ll. in W. m-Säure, $(C_9H_9O_3)Zn.2H_2O$, weifse Nadeln, ll. in W. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Zn$, feine Nadeln, in h. W. ll. — Kadmiumsalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Cd.2H_2O$, glänzende, farblose Blättchen. m-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Cd.2H_2O$, farblose Prismen, ll. in W. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Cd.2^1/_2H_2O$, farblose, glänzende Blättchen. — Bleisalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Pb$. m-Säure, ebenfalls krystallwasserfrei, fast unl. in W. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Pb.H_2O$. — Kupfersalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Cu.5H_2O$, feine, lebhaft blaue Blättchen, in k. W. fast unl., in h. W. wl. m-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Cu.2H_2O$, hellblaue, feine Nädelchen, die sich in k. W. wenig l. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Cu.2H_2O$, nadelförmige, hellblaue Prismen. — Silbersalze. o-Säure, $C_9H_9O_3Ag$, weifses, krystallinisches, in W. fast unl. Pulver, am Lichte etwas veränderlich. m-Säure, krystallwasserfrei, dem vorigen sehr ähnlich. p-Säure, krystallwasserfrei. — Mangansalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Mn.2H_2O$, glänzende, weifse Schüppchen, in W. ll. m-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Mn.2H_2O$, weifse, in W. l. Krystalle. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Mn.2H_2O$, ebenfalls weifse Krystalle, in W. mäfsig löslich. — Kobaltsalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Co.2H_2O$, schöne, rötliche Krystalle, die bei 115—120° ihr W. verlieren und violett werden. m-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Co.4H_2O$, schwach rötliche, schöne Nadeln, die beim Erwärmen unter Verlust ihres W. tiefblau werden. p-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Co.4^1/_2H_2O$, krystallisiert in fast weifsen, schwach rötlichen, prachtvollen Rosetten. — Nickelsalze. o-Säure, $(C_9H_9O_3)_2Ni.4H_2O$, glänzende, grüne Schüppchen, l. in W. m-Säure, dieselbe Zus., grüne Krystalle. p-Säure, dieselbe Zusammensetzung, hellgrüne Krystalle.

Methyläther. o-Säure, $C_{10}H_{12}O_3$, farblose Fl. von unangenehmem Geruch, K. 248°. m-Säure, von ähnlichen Eigenschaften, K. 258°. p-Säure, K. 257°. Läfst man diese Äther mit Ammoniak sd., so erhält man leicht die entsprechenden Amide. o-Kresolglykolsäureamid, $C_9H_{11}O_2N$, glänzende, grofse Tafeln, die bei 128° schm., ll. in A. u.

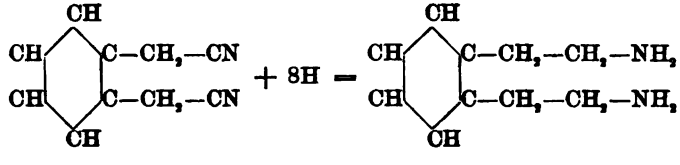
l. in h. W. *m-Kresolglykolsäureamid*, feine, weiſse Nadeln, die bei 111—112° schm. *p-Kresolglykolsäureamid*, F. 126—127°.

Durch Erwärmung der Kresolglykolsäuren mit Anilin hat Vf. endlich noch die Anilide dargestellt. *o-Anilid*, $C_{15}H_{15}O_2N$, blendende Schüppchen, F. 110°. *m-Anilid*, weiſse, nadelförmige Krystalle, F. 95°. *p-Anilid*, farblose, prismatische Nadeln, F. 109°. (Gz. **22**. II. 525—46. 7/12. 92. Neapel.) SACHSSE.

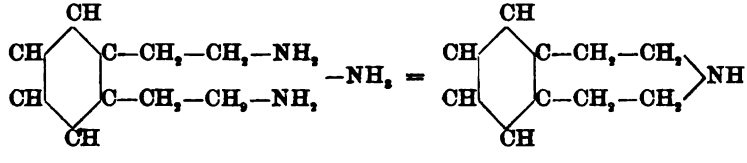
Richard Meyer, *Über einige Verbindungen der Phtalsäure mit Phenolen.* Aus Phtalylchlorid und β-Naphtol entsteht neben *β-Naphtofluoran* (**91**. II. 24) hauptsächlich *Phtalsäure-β-naphtoläther*. β-Naphtofluoran entsteht auch aus Phtalsäureanhydrid u. β-Naphtol, auch hier in wenig befriedigender Ausbeute. — GRABOWSKI's *α-Naphtofluoran* (B. **4**. 661) l. sich in H_2SO_4 fast ohne Fluoreszenz. — Aus Phtalylchlorid u. ψ-Cumenol, bezw. p-Kresol entstehen *Phtalsäure-ψ-cumenoläther*, $C_{26}H_{26}O_4$, Nadeln aus sd. A., F. 118—119°, bezw. *Phtalsäure-p-kresoläther*, $C_{22}H_{18}O_4$, Prismen aus Eg., F. 83—84°, monosymmetrisch. (B. **26**. 204—10. 13/2. [26/1.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Carlo Umberto Zanetti, *Reduktionsprodukte der o-Phenylendiessigsäure.* Bekanntlich geben die Cyanide von Äthylen und Trimethylen mit nascierendem Wasserstoff Tetramethylen- und Pentamethylendiamin, und diese Verbb. werden durch Elimination eines Mol. NH_3 in Pyrrolidin und Piperidin verwandelt. Diese leichte Methode, um von Verbb. der Fettreihe zu solchen mit geschlossener Kette zu gelangen, veranlaſste den Vf., das Verhalten des Nitrils der o-Phenylendiessigsäure gegen nascierenden H zu untersuchen, um daraus ein Diamin, und aus diesem eine Imidverb. zu erhalten, die nach ihrer Konstitution das erste Glied einer neuen Reihe von Verbb. mit geschlossener Kette sein würde:

I



II



Aus den noch nicht ganz abgeschlossenen Verss. folgt, daſs durch Reduktion des o-Phenylendiessigsäurenitrils mit Na in alkoh. Lsg. das *Phenylen-o-diäthylendiamin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2-NH_2\\CH_2-CH_2-NH_2\end{matrix}$, entsteht, und daſs sich neben dieser Base noch andere Produkte bilden, unter denen ein Alkaloid, dem die Formel $C_{10}H_{12}NH$ zuzukommen scheint, vorwaltet. (Gz. **22**. II. 510—14. 7/12. 92. Bologna.) SACHSSE.

H. A. Rouffaer, *Ein durch die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Trinitranilin erhaltenes Produkt.* Beim Erwärmen eines Gemisches gleicher Moleküle Phtalylchlorid und Trinitranilin auf 160° entsteht unter HCl-Entw. ein in A. und PAe. unl., in Toluol und Eg. ll. Körper der Zus. $C_{14}H_{16}N_4O_{16}$, F. 251°, dessen Molekulargewicht

nach kryoskopischer Unters. das von der Formel geforderte ist. Der Körper hat die Konstitution $C_6H_4\langle\begin{matrix}C{=}O\\ \\ C{=}O\end{matrix}\rangle NC_6H_3(NO_2)_2$. (RPB. **9**. 275—77. Delft.) BODLÄNDER.

H. Strache und **S. Iritzer**, *Über die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung.* TAFEL (**92**. I. 480), GATTERMANN, JOHNSON und HÖLZLE (**92**. I. 744) und BOELSING und TAFEL (**92**. I. 985) erhielten aus Säurehydraziden durch Oxydation mit Kupferacetat oder durch ammoniakalische Kupferlsg. Säurederivate des Diphenylhydrazins. Da STRACHE (**92**. I. 158 und **92**. II. 74) gefunden hatte, daſs Salze des Phenylhydrazins im Gegensatz zu Hydrazonen bei Behandlung mit FEHLING'scher Lsg. den gesamten Stickstoff des Phenylhydrazins abspalten, nahmen die Vff. an, daſs die Säurehydrazide das gleiche Verhalten zeigen würden. In der That ergab sich bei der Unters. der Phenylhydrazide von Ameisensäure, Essigsäure, Stearinsäure, Benzoësäure, Carbaminsäure, Oxalestersäure, Bernsteinsäure und Phtalsäure, sowie von Benzoyl-o- und -p-tolylhydrazin, daſs die Gesamtmenge des Stickstoffs durch FEHLING'sche Lsg. abgespalten wird, daſs also FEHLING'sche Lsg. anders auf Hydrazide wirkt als ammoniakal. Kupferlsg. Der Unterschied beruht nicht auf einer stärkeren Oxydationswirkung der FEHLING'schen Lsg., da die von TAFEL u. GATTERMANN erhaltenen stickstoffhaltigen Oxydationsprodd. (Diphenylhydrazinderivate) von FEHLING'scher Lsg. nicht weiter angegriffen werden, sondern wahrscheinlich darauf, daſs die Hydrazide durch die FEHLING'sche Lsg., nicht aber durch ammoniakalische Kupferlsg. verseift werden, und daſs dann das Phenylhydrazin oxydiert wird.

Die im Apparat von STRACHE bei der Oxydation von Säurehydraziden erhaltenen Mengen von Stickstoff sind nur um Zehntelprozente höher als die berechneten, und deshalb läſst sich STRACHE's Methode für die *Analyse der Säurehydrazide* sehr gut verwenden. Aus einem Säuregemisch können die Hydrazide leicht isoliert und ihre Natur kann durch die leichte Stickstoffbestimmung nach STRACHE's Methode schnell bestimmt werden. Auch läſst sich bequem die Frage entscheiden, ob eine Substanz ein Hydrazid oder ein Hydrazon sei, da letztere ihren Stickstoff durch Einw. von FEHLING'scher Lsg. nicht abspalten. Man kann auch die Hydrazide durch vorgängige Verseifung mit HCl zerlegen, dadurch unl. wertvolle Säuren wieder gewinnen und dann denn Stickstoff des Phenylhydrazins bestimmen. Bei Ggw. von Hydrazonen ist das nicht möglich, da diese ebenfalls durch HCl gespalten werden. Die vorherige Verseifung durch HCl wurde bei der Unters. des Stearinsäurehydrazids wegen des starken Schäumens der Lsg. des stearinsauren Kaliums vorgenommen. Das *Stearinsäurehydrazid* bildet weiſse, glänzende, fettige Krystallblätter, die in h. A. ll., in k. A. wl., in W. fast unl. sind; F. 105—107°. (MCh. **14**. 33—38. Januar. [15/12.* 92.].) BODLÄNDER.

W. R. Hodgkinson und **L. Limpach**, *Methoxyamido-1 : 3-dimethylbenzol und einige von dessen Derivaten.* (JCh. **63**. 104—10. — C. **93**. I. 24.) ARENDT.

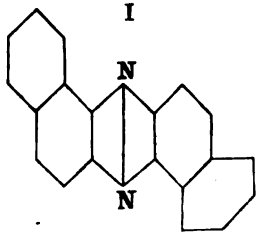
W. A. Tilden u. **J. H. Millar**, *Bildung und Nitrierung von Phenyldiazoimid.* (JCh. **63**. 256—58. — C. **93**. I. 390.) ARENDT.

Otto Fischer und **Ernst Franck**, *Ammoniumverbindungen von Azinen.* Azine vereinigen sich mit Jodalkylen (vgl. **91**. II. 817), so wurden erhalten: *Methylnaphtophenazoniumjodid*, $C_{16}H_{10}N_2CH_3J$, braunrote Nadeln; *N-Methylnaphtophenazoniumhydroxyd*, $C_{17}H_{14}N_2O$, rote Blättchen aus h. Bzl. durch Lsg.; *N-Äthylnaphtophenazoniumjodid*, $C_{16}H_{10}N_2C_2H_5J$, fast schwarze Nadeln, F. 150° u. Zers.; *N-Äthylnaphtophenazoniumhydroxyd*, $C_{18}H_{16}N_2O$, rote Blättchen aus verd. A., F. 185°. Aus Phenazin entsteht sowohl durch Jodmethyl als durch Jodäthyl ein *Perjodid*, $C_{12}H_8N_2$, bezw.

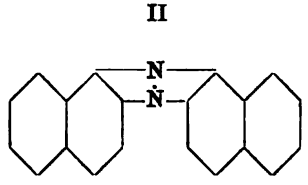
$C_{14}H_{18}N_2J_2$, die leicht zersetzlich sind. (B. **26**. 179—83. 13/2. [23/1.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Otto Fischer und **Aloys Junk**, *Zur Kenntnis der Naphtazine*. Vff. haben die Bild. des α-β-Naphtazins, I, aus α-Nitroso-β-naphtylamin u. α-Naphtylamin (FISCHER u. HEPP 560. 1351. 1352) näher untersucht. Sie beschreiben die Darst., der F. ist 283° (MATHES **90**. II. 58), das Jodmethylat, $C_{20}H_{12}N_2CH_3J$, bildet braune Nadeln. Analog erhält man aus α-Nitroso-β-naphtylamin mit β-Naphtylamin das *s-α-β-Naphtazin*, F. 242—343°, II (MATHES a. a. O.), aber nur in sehr geringer Ausbeute. Hauptsächlich entsteht ein neues *Naphtazin*, die α-β-β-β-Verb., III, $C_{20}H_{12}N_2$, orangegelbe Nadeln aus Benzoësäureester, F. 295—296°, $C_{20}H_{12}N_2$.HCl, dunkelbraune Nadeln, $C_{20}H_{12}N_2JCH_3$, braune Nadeln.

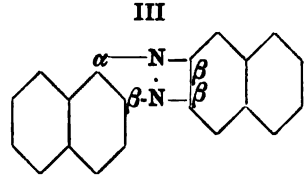
I



II

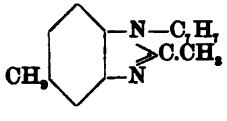


III

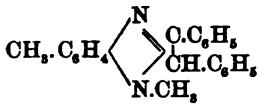


Auffallend ist die Bildung dieses neuen Naphtazins, vielleicht mufs eine andere Erklärung der Isomerieverhältnisse gefunden werden. Das symmetrische α-β-Naphtazin I wird leicht und glatt durch alkoholische Salzsäure aus dem Nitrosamin des α-β-β-Dinaphtylamins erhalten (vergl. FISCHER u. HEPP **87**. 860). (B. **26**. 183—87. 13/1. [23/I.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

Otto Fischer, *Zur Kenntnis der Orthodiamine II* (**92**. II. 709). 5. *Notiz über o-Amido-p-ditolylamin*. Während Acetanhydrid das Monacetat bildet, erhält man durch Eg. und Acetanhydrid die *Anhydrobase* (s. nebenst. Formel), Nadeln aus Lg., F. 94—95°; $(C_{16}H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$, gelbe Prismen. — 6. *Über β-Phenyl-o-naphtylendiamin* von ERNST FRANCK. Durch PbO entsteht α-β-Naphtophenazin; durch CS_2 und KHO *Phenylnaphtylenthioharnstoff*, $C_{17}H_{12}N_2S$, Blättchen oder platte Nadeln aus sd. A., F. oberhalb 360°; durch Jodmethyl *N-Phenylmethyl-o-naphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NHCH_3)(NHC_6H_5)$, Blättchen aus A., F. 85°; durch BrC_2H_5 *Phenyläthyl-o-naphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NHC_2H_5)(NHC_6H_5)$, Nadeln aus h. A., F. 71°. Aus letzterer Base entsteht eine Nitrosoverb., $C_{10}H_6(NHC_6H_5)(N[NO]C_2H_5)$, gelbl. Tafeln aus h. A., F. 145 bis 146°, Essigsäure scheint eine Anhydroverb. zu bilden, Prismen aus h. A., F. 197 bis 198°. Die Bildung einer Nitrosoverb. und nicht eines Diazokörpers zeigt, dafs beide Amidgruppen substituiert sind, Benzaldehyd substituiert die beiden noch vorhandenen H-Atome und bildet die Verb. $C_{10}H_2{<}^{NC_2H_5}_{NC_6H_5}{>}CH.C_6H_5$, Nadeln, F. 108°, die durch Säuren wieder gespalten wird. — 7. *Über verschiedene o-Diamine und ihre Kondensationsprodukte* von CHARLES E. HARRIS. a. *Diphenyldihydrotoluchinoxalin*, $C_{21}H_{18}N_2$, aus 1,3,4-Toluylendiamin und Benzoin, gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 143°, daneben entsteht *Diphenyltoluchinoxalin*. b. *Diphenyldihydronaphtochinoxalin*, $C_{24}H_{20}N_2$, aus α-β-Naphtylendiamin und Benzoin, gelbe Blättchen aus A., gelbe Nadeln aus Lg., F. 172°; *C: β-Monäthylnaphtylendiamin* vereinigt sich mit Salicyl- und p-Nitrobenzaldehyd zu $C_{19}H_{16}N_2O$, gelbl. Prismen aus A.-Bzl., F. 133°, bezw. $C_{19}H_{15}N_3O_2$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 225°. — 8. *Über 1,3,4-Methyltoluylendiamin* von K. STEPHAN.

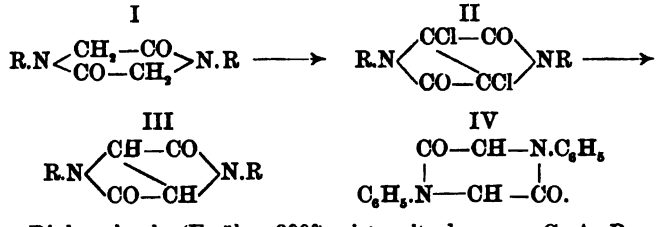


Die Verb. ist von GATTERMANN dargestellt, $C_8H_{12}N_2.HCl$, anscheinend rhombische Blättchen, F. 175—180°; $C_8H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 164°; $C_8H_{12}N_2.C_2H_2O_4$, Nädelchen, F. 124°; *Methenyl-p-N-methyltoluylendiamin*, $CH_3.C_6H_4\langle{}^{N}_{N.CH_3}\rangle CH$, Nadeln aus Ä., F. 94°; *Äthenyl-p-N-methyltoluylendamin*, schon von NIEMENTOWSKI beschrieben (**87.** 1032); *N-Methyltoluylensulfoharnstoff*, $CH_3.C_6H_4\langle{}^{NH}_{NCH_3}\rangle CS$ oder $CH_3.C_6H_4\langle{}^{N}_{N.CH_3}\rangle CSH$, Nadeln aus A., F. 194°. Mit Benzaldehyd, o- und p-Nitrobenzaldehyd, sowie Salicylaldehyd liefert die Base, bezw. die Verbb. $C_{15}H_{14}N_2$, F. 126 bis 127°; $C_{15}H_{13}N_3O_2$, F. 152—153°; $C_{15}H_{13}N_3O_2$, braune Nadeln; $C_{15}H_{14}N_2O$, Nadeln aus A., F. 180°. Aus Benzoin und Diamin erhält man *N-Methyldiphenyltoludihydrochinoxalin* (s. nebenst. Formel), gelbe Prismen aus Bzl.-Lg., F. 135°.



9. *p-Äthyl-o-toluylendiamin* von FR. SCHILLING. Die Base selbst beschrieb GATTERMANN, $C_9H_{14}N_2.HCl$, F. 176°; $(C_9H_{14}N_2)_2.C_2H_2O_4$; Sulfoharnstoff, $CH_3.C_6H_4\langle{}^{N}_{N.C_2H_5}\rangle C.SH$, Nadeln aus A., F. 139°, l. in Alkali; Äthenylbase, $C_{11}H_{14}N_2$, Blättchen aus A., Säulen aus Bzl.-Lg., F. 165—166°; Benzylidenbase, $C_{16}H_{16}N_2$, Spieſse aus Lg.; $(C_{16}H_{16}N_2)H_2PtCl_6$, goldgelbe Blättchen; o-Nitrobenzylidenbase, $C_{16}H_{15}N_3O_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 170°; p-Nitrobenzylidenbase, $C_{16}H_{15}N_3O_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 176°; Salicylaldehyd erzeugt nicht direkt eine Anhydrobase, sondern die Verb. $C_{16}H_{18}N_2O$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 78°, die, in alkoh. Lsg. mit HgO gekocht, die bei 112—116° schm. Anhydrobase liefert. Mit Benzoin bildet die Base das *N-Äthyldiphenyldihydrotoluchinoxalin*, $C_{23}H_{22}N_2$, gelbe Blättchen aus A., Säulen aus Bzl.-Lg., F. 129°, das durch $FeCl_3$ zu einer eisenhaltigen Verb. oxydiert wird, gelbe quadratische Blättchen, F. 155—160°. Die daraus abgeschiedene Azoniumbase ist ölig. (B. **26.** 187—204. 13/2. [26/1.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. W. Abenius, *Zur Kenntnis der Piazinabkömmlinge.* Nach den früheren Mitteilungen des Vfs. (**90.** I. 391) wirkt Phosphorpentachlorid auf α-γ-Diacidihydropiazine (I) teils chlorierend, teils wasserstoffentziehend, indem Verbb. der Formel (II) entstehen. Letztere α-γ-Diacidichlorpiazine führen durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu wohl charakterisierten, chlorfreien Verbb., und zwar zu *α-γ-Diacipiazinen* (III).



Die betr. Diphenylverb. (F. über 300°), ist mit dem von C. A. BISCHOFF (**92.** II. 974) durch Einw. von PCl_5 auf Weinsäureanil erhaltenen Körper (F. 237°) von der als wahrscheinlich angegebenen Konstitution (IV) nicht identisch.

Obige Rk. verläuft wohl so, daſs bei der Einw. von PCl_5 die Sauerstoffatome des Piazinkerns, in Analogie mit dem Verhalten des KNORR'schen Phenylmethyl-

pyrazolons, intakt bleiben, während die Methylengruppen in chlorsubstituierte Methingruppen übergehen.

Verbb. 1. *Di-o-tolyl-α-γ-diacipiazin*, $C_{18}H_{16}N_2O_2$ (F. 231—232°, kleine Nadeln oder Blättchen in Büscheln aus A.; swl. in k. A.; zll. in sd. A.; Bzl., Eg., fast unl. in Ä., W.), aus Di-o-tolyl-α-γ-diacidichlorpiazin mittels rotem P und konz. HJ (D. 1,7), giebt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberoxydlsg. einen Silberspiegel (charakteristisch für alle α-γ-Diacipiazine, chlorhaltige wie chlorfreie), wird durch Chromsäure in Eg.-Lsg. zu *Di-o-tolyltetracipiazin*:

$$(1)CH_3.C_6H_4.N^2<\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}>N^2.C_6H_4.CH_3(1)$$

(F. 274° bei raschem Erhitzen; platte, glzd. Nadeln oder Prismen aus Eg. krystallacetonhaltige, durchsichtige, orthoklasähnl. Krystalle aus Aceton; zwl. in Eg., A., Bzl.; sll. in sd. Aceton) oxydiert. Letztere Verb. löst sich in verd. Kali- oder Natronlauge in der Kälte unter Abscheidung von etwas Di-o-tolyloxamid; in der Wärme scheidet sich noch mehr des letzteren ab, und enthält die alkoh. Lsg. Oxalsäure und Oxal-o-toluidsäure, $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CO_2H + H_2O$ (F. 83—84° wasserhaltig; F. 130° wasserfrei; nach MAUTHNER und SUIDA, F. 136—137°, wasserhaltig? Nädelchen aus sd. W.). — Mit überschüss. Chromsäurelsg. gekocht, geht Di-o-tolyltetracipiazin fast quantitativ in Di-o-tolylparabansäure über.

2. *Diphenyl-α-γ-diacipiazin*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (F. über 300°, schwach gelbl. Blättchen aus sd. Eg.; swl. in sd. Bzl., A.), aus Diphenyl-α-γ-diacidichlorpiazin, wird durch Chromsäure in Eg.-Lsg. zu Diphenyltetracipiazin oxydiert. (Jpr. [2.] **47**. 183—90. 30/1. [Nov. 92.] Upsala. Univ.-Lab.) WACHTER.

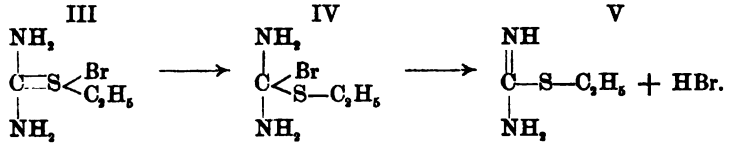
Ad. Claus, *CXV. Konstitution des Thioharnstoffs und des Phenylthiobiurets.* Zur Erklärung der verschiedenartigen Umsetzungen des Thioharnstoffs werden bald die eine, bald die andere der tautomeren Formeln (I und II) benutzt.

$$\text{I. } NH_2-C<\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix} \qquad \text{II. } NH_2-C<\begin{matrix}SH\\NH\end{matrix}.$$

Für eine solche Annahme fehlt nach Vf. der Nachweis der Berechtigung, indem sich auf Grund einfacher, normal verlaufender Vorgänge die Einführung von Alkyl an den Schwefel in Thioverbb. erklären läßt, auch wenn in den letzteren der Schwefel in Form des Thiocarbonylrestes (C=S) vorhanden ist. — Dieses gilt z. B. für diejenigen Kondensationen, bei denen durch doppeltes Angreifen des reagierenden Moleküls einerseits am Schwefel, andererseits an einem Amidrest des Sulfoharnstoffmoleküles ein Thiazolring gebildet wird. Die die Ringschließung vermittelnde Substanz enthält in den durchsichtigeren Fällen immer ein leichtbewegliches Halogenatom, und findet hierbei offenbar als erster Vorgang eine Addition statt, welche der Vereinigung des Thioharnstoffs mit einfachen Halogenalkylen analog ist.

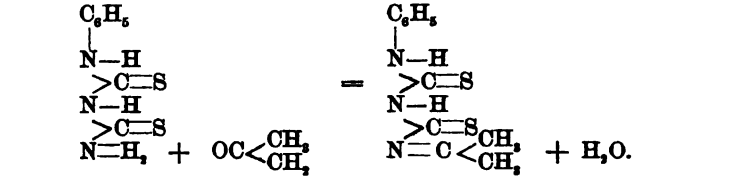
Bromäthyl addiert sich zu Thioharnstoff nach Formel (III), und entsprechen diesem Ausdruck diejenigen Additionsprodd. (resp. Modifikationen derselben, welche mit Silberoxyd basische Sulfinhydroxyde bilden. Die Modifikation (III) geht durch Agenzien oder von selbst in die Form (IV) über, die immer intermediär entsteht, ehe der Verb. Halogenwasserstoff entzogen wird. Die Form (V) besitzt dieselbe Strukturformel, welche aus der tautomeren Formel gefolgert wird, ist aber nicht mehr ein direktes Derivat des Thioharnstoffs, sondern der Thioäther des Isothioharnstoffs.

Manche Additionsprodd. scheinen in beiden Formen (entspr. III u. IV) neben einander zu existieren.



Es läfst sich demnach eine Schwefelverb. durch Überführung in einen Thioäther mittels Halogenalkyl und Alkali nicht als Thioalkohol oder Thiophenol beweisen.

Hinsichtlich der von FROMM (**92**. I. 816) studierten Einw. gasförmiger Salzsäure auf gleiche Moleküle Phenyldithiobiuret und Aceton erklärt sich der Kondensationsvorgang einfach als eine Wasserbildung aus der Amidogruppe des Thiobiurets und dem Carbonylrest des Acetons in folgender Weise:



Das Verhalten dieses Kondensationsprod. gegen Benzylchlorid und Alkali ergiebt sich dann aus dem oben über die Addition von Halogenalkylen an Thioharnstoff Angeführten. (Sep. v. Vf.; Jpr. [2.] **47**. 135—38. 30/1. [Januar.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Liebermann, *Über das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids.* Vf. hat die Arbeit von L. MEYER (**92**. II. 900) fortgesetzt und hat durch geeignete Behandlung mit Strychnin Komponenten einer maximalen Drehung von $+68{,}3^0$ und $-45{,}8^0$ (Werte von $[\alpha]_D$) erhalten. Der Gang der Fraktionierung läfst mutmafsen, dafs mehr als zwei Komponenten vorliegen, theoretisch möglich sind vier, weil die Verb. zwei ungleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt. Die Reinigung wird noch fortgesetzt, der Gang wurde wesentlich dadurch abgeändert, dafs nur die Hälfte des Strychnins der alkoh. Lsg. zugesetzt wurde, das dann vorzugsweise von der Säure mit wl. Strychninsalz gebunden wird. Das *Strychnin* l. man zuerst in HCl, fällt die heifse Lsg. mit NH_3 u. wäscht mit W., dann mit etwas A. aus. So wird das Strychnin leicht von der alkoh. Säurelsg. aufgenommen.

In entsprechender Weise *Maleïn- oder Fumarsäuredibromid* zu zerlegen, gelang nicht. Das Fumarsäuredibromid hat geringe Neigung zur Bildung saurer Alkaloidsalze, leicht bilden sich wl. saure Salze. Analysiert wurden die sauren Salze von Strychnin, $C_{21}H_{21}N_2O_2$, $C_4Br_2H_4O_2$, Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_4H_4O_4Br_2$, Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, $C_4H_4Br_2O_4$ und Cotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$, $C_4H_4Br_2O_4 + H_2O$. Diese Verss. werden aber noch fortgesetzt. (B. **26**. 245—52. 13/2. [23/1.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isosafrol.* In einer früheren Arbeit (S. 27) hat Vf. gezeigt, dafs das Isosafrol, $(CH_2O_2).C_6H_3.CH{=}CH.CH_3$, das die Propenylseitenkette enthält, sich leicht mit salpetriger Säure zu dem Nitrosit, $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_5.N_2O_3$ und zu $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_3.N_2O_2$ verbindet, wovon die letzte Verb. 1 Mol. H_2O weniger enthält als die erste. Andererseits verbindet sich das Safrol, das die Allylseitenkette enthält, nicht mit salpetriger Säure zu krystallinischen Verbb. Die Konstitution der Nitrosite ist bereits namentlich von WALLACH besprochen worden, dagegen ist die Konstitution der Anhydride, die man aus einigen Nitrositen erhalten kann, noch vollständig dunkel. Zu diesem Zwecke hat Vf. die aus dem Isosafrol entstehenden Produkte der nachfolgenden Unters.

unterworfen. 1. *Nitrosit des Isosafrols*, $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_5.N_2O_3$. Durch Einw. von alkoh. Kali verliert das Nitrosit leicht die Hälfte seines N und giebt das *Isonitrosohomoacetopiperon*, $(CH_2O_2).C_6H_3.C(NOH).CO.CH_3$. Offenbar verliert dabei das Nitrosit ein Mol. untersalpetriger Säure. Mit Alkalien gekocht, geht das Isonitrosohomoacetopiperon in *Piperonylnitril*, $(CH_2O_2).C_6H_3.CN$, unter Abspaltung von Essigsäure, $OH.CO.CH_3$, über. Um die Ketonnatur nachzuweisen, untersuchte Vf. 2. die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Isonitrosohomoacetopiperon. Das entstehende Produkt ist indes kein Dioxim, sondern zeigt die Zus. eines Anhydrids von einem Dioxim. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_9NO_4 + NH_2(OH) = 2H_2O + C_{20}H_{17}N_3O_7.$$

Daſs einige Isonitrosoketone unter gewissen Bedingungen mit Hydroxylamin analoge Produkte geben können, ist aus der Litteratur bereits bekannt (vgl. SCHOLL **91**. I. 316 und MÜLLER und v. PECHMANN **89**. II. 914).

Das Nitrosit des Isosafrols kann auch mit organischen Basen reagieren u. Prodd. geben, die zu der von WALLACH entdeckten Gruppe der Nitrolamine gehören. Mit Piperidin und dem Nitrosit entsteht 3. das *Nitrolpiperid des Isosafrols*, $(CH_2O_2).C_6H_3.C(NOH).CH(NC_5H_{10}).CH_3$, das entschieden basische Eigenschaften hat. Das Verhalten des Nitrosits bei diesen Reaktionen führt zu der Formel $(CH_2O_2)C_6H_3.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\text{———}\underset{\underset{O(NO)}{|}}{CH}.CH_2$, die indes nicht in gleicher Weise genügend die Bildung der folgenden Verb. erklärt, welche von dem Nitrosit sich durch ein Minus von 1 Molekül W. unterscheidet.

4. *Hyperoxyd des Diisonitrosoisosafrols*, $C_{10}H_8N_2O_4$. Diese Substanz bildet sich zusammen mit dem Nitrosit bei Einw. von salpetriger Säure auf das Isosafrol, kann aber auch direkt aus dem Nitrosit durch längeres Kochen mit A. erhalten werden. Die Verb. ist unl. in Alkalien und reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid, sie enthält daher keinen Hydroxyl(Oxim)-Rest. Wie schon in der oben zitierten ersten Arbeit des Vfs. nachgewisen wurde, muſs in der ungesättigten Verb. $R.CH{=}C\alpha H.CH_3$, von der das Nitrosit abstammt, das mit α bezeichnete C-Atom mit einem H-Atom verbunden sein, damit das Nitrosit sich in ein Anhydrid umwandeln kann. Diese Thatsache und die Abwesenheit der Oximgruppe in dem Anhydrid würde zu folgender Bildungsgleichung des Anhydrids (Hyperoxyd) aus dem Nitrosit führen:

$$(CH_2O_2).C_6H_3.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\text{———}\underset{\underset{O(NO)}{|}}{CH}.CH_3 = (CH_2O_2).C_6H_3\underset{\underset{N}{\diagdown\!\!\diagdown}}{C}\text{—}\underset{\underset{O(NO)}{\diagup\!\!\diagup}}{C}.CH_3 + H_2O.$$

Indes muſs diese Formel der folgenden Thatsachen wegen ausgeschlossen werden. Bei Oxydation des Hyperoxyds mit Permanganat entsteht Piperonylsäure. Bei Einw. von konz. Salpetersäure erhält man das Nitroderivat $C_{10}H_7(NO_2)N_2O_4$ und bei Einw. von Brom das Bromderivat $C_{10}H_7BrN_2O_4$.

Interessanter als diese Produkte sind die Reduktionsprodukte des Anhydrids oder Hyperoxyds des Diisonitrosoisosafrols: a. mit Essigsäure u. Zinkpulver. Das Anhydrid addiert 1 Mol. Wasserstoff, und man erhält *α-Diisonitrosoisosafrol*, $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_5.N_2O_2$. Diese Verb. reagiert leicht mit Essigsäureanhydrid, wobei das Diacet $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_3.N_2O_2.(COCH_3)_2$ entsteht. Man muſs daher in dem Diisonitrosoisosafrol zwei Hydroxyle annehmen, wodurch die Formel $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_3.N_2.(OH)_2$ wird. Beim Kochen des Diisonitrosoisosafrols mit HCl erhält man eine Fl., die FEHLING'sche Lsg. reduziert, und da dieses Verhalten für die Oxime charakteristisch ist, so müssen in der Verb. ein oder zwei Oximreste vorhanden sein. Nimmt man an, daſs zwei Oximreste vorhanden sind, so muſs man durch vorsichtige Oxydation diese Gruppen —C(NOH).C(NOH)— in die Hyperoxyd-

OF THE UNIVERSITY

gruppe $-\overline{C=NO-ON=C}-$ umwandeln, d. h. das Reduktionsprodukt muſs die ursprüngliche Verb. regenerieren. Der Vers. bestätigte diese Voraussicht, u. die durch Oxydation erhaltene Verb. zeigte sich als identisch mit der Verb., die man direkt aus Isosafrol durch salpetrige Säure erhält. Damit ist die Existenz von zwei Oximgruppen im Diisonitrosoisosafrol nachgewiesen, u. dasselbe erhält die Formel $(CH_2O_2).C_6H_2.C_3H_3(NOH)_2$.

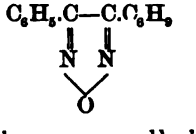
Die Thatsache der Umwandlung der Hyperoxyde in die entsprechenden Dioxime ist bisher ohne Beispiel, weil alle Verss. dazu bisher ohne Erfolg waren. Es schien deshalb dem Vf. nötig, auch die Reduktion anderer Hyperoxyde zu versuchen, und derselbe zeigt, daſs das Verhalten der Verb. $C_{10}H_8N_2O_4$ vollständig dem des Hyperoxyds des Benzildioxims entspricht, aus dem man durch Zink und die theoretische Menge Essigsäure mit Leichtigkeit Benzil-γ-dioxim erhalten kann. Aus diesem Grunde erhält das Hyperoxyd diese seine Bezeichnung und die Formel $(CH_2O_2).C_6H_2.\begin{matrix}C---C.CH_3\\ \|\quad\quad\|\\ NO-ON\end{matrix}$. Wie bekannt, ist das γ-Benzildioxim sehr unbeständig und verwandelt sich leicht in das β-Dioxim. In ganz gleicher Weise verhält sich das aus dem Hyperoxyd des Isosafrols erhaltene α-Dioxim, es geht durch Erwärmung in ein Isomeres, das *β-Diisonitrosoisosafrol*, über.

Das Diisonitrosoisosafrol ist nicht das einzige Prod. der Reduktion des Hyperoxyds mit Essigsäure und Zink. Ein zweites Prod. dieser Rk. ist das *Homoacetopiperon*, $(CH_2O_2).C_6H_2.CH_2.CO.CH_3$, das mit Phenylhydrazin das Hydrazon, $(CH_2O_2).C_6H_2.CH_2C(N_2H.C_6H_5).CH_3$, liefert, und eine noch zweifelhafte Substanz, $C_{20}H_{18}N_2O_4$, die man als Kondensationsprod. von 2 Mol. der zuerst gebildeten Ketonbase ansehen kann:

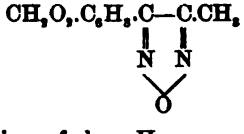
$$2[(CH_2O_2).C_6H_2.CH(NH_2).CO.CH_3] = 2H_2O + C_{20}H_{18}N_2O_4.$$

b. Reduktion des Hyperoxyds des Diisonitrosoisosafrols mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelphosphor. Aus dem Hyperoxyd des Benzildioxims erhält man hierbei unter Verlust von 1 Atom O das Furazanderivat I, u. ebenso entsteht in gleicher Weise aus dem Hyperoxyd des Diisonitrosoisosafrols das *Anhydrid des Diisonitrosoisosafrols* II.

I



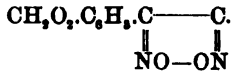
II



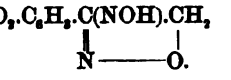
Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Hyperoxyd des Diisonitrosoisosafrols. Hierbei erfolgt eine molekulare Umlagerung, und man erhält ein Produkt, das dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Molekulargröſse hat, in seinem chemischen Verhalten aber ganz geändert ist. Während das ursprüngliche Hyperoxyd eine groſse Beständigkeit zeigt, hat die neue Verbindung eine groſse Veränderlichkeit, wodurch ihre Unters. sehr erschwert wird. In Chlf. u. Essigsäurelösung addiert die Verb. kein Brom, und daher ist die doppelte Bindung zwischen den C-Atomen der Seitenkette unwahrscheinlich. Sie l. sich leicht in Alkalien und wird aus dieser Lsg. durch Säuren und auch durch CO_2 wieder in Freiheit gesetzt. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid erhält man die Derivate $C_{10}H_7N_2O_4(CO.CH_3)$ und $C_{10}H_7N_2O_4(CO.C_6H_5)$. Hiernach muſs man eine Hydroxylgruppe annehmen. Beim Kochen mit HCl entsteht das Nitril des Piperonyls $(CH_2O_2).C_6H_3.CN$, woraus folgt, daſs 1 Atom N an das C-Atom der Seitenkette gebunden ist, das mit dem aromatischen Kerne verbunden ist. Was das H-Atom anlangt, das zur Bildung des Hydroxyls beiträgt, so hält Verfasser

dessen Abstammung aus der CH_3-Gruppe für die wahrscheinlichste. Die Umlagerung des Hyperoxyds III in die isomere Verb. IV würde sich demnach durch folgende Schemata veranschaulichen lassen:

III



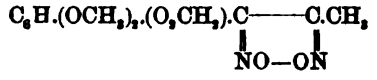
IV



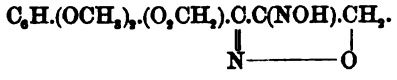
Nach dieser Anschauung würde die fragliche Verb. sich als Oxim des Isoxazolons betrachten lassen. (Gz. **22**. II. 445—92. 7/12. 92. Bologna.) SACHSSE.

A. Angeli und **P. Bartolotti**, *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isapiol.* Wie ANGELI (S. 27) nachgewiesen hat, sind die aromatischen Verbb. mit Propenylkette $R.CH{=}CH.CH_3$, welche die doppelte Bindung dem aromatischen Kerne benachbart enthalten, im stande, salpetrige Säure zu Nitrositen zu binden und die entsprechenden Anhydride zu geben. Zu diesen Verbindungen gehört auch das *Isapiol*, $C_6H(OCH_3)_3(O_2CH_2).C_3H_5$. Durch Einw. von salpetriger Säure auf dasselbe entsteht das Nitrosit $C_6H.(OCH_3)_3(O_2CH_2).C_3H_5.N_2O_3$, u. das Anhydrid $C_6H.(OCH_3)_3(O_2CH_2).C_3H_5.N_2O_2$. Das chemische Verhalten dieser Substanzen ist ganz gleich mit dem der entsprechenden Isosafrolverbb. (vgl. die vorige Abhandlung), und daraus folgt für das Anhydrid oder *Hyperoxyd des Diisonitrosoisapiols* die Formel I. Durch Behandlung mit alkoh. Kali verwandelt sich das Hyperoxyd in die isomere Verb. II:

I

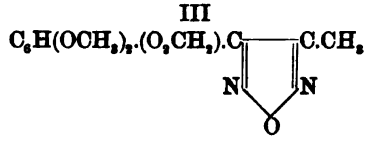


II

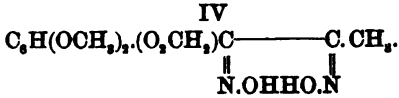


Durch Reduktion des Hyperoxyds mit Zinn und Salzsäure entsteht unter Austritt von 1 Atom O das *Anhydrid des Diisonitrosoisapiols* III, während bei Reduktion mit Zink und Essigsäure von dem Hyperoxyd zwei Atome H addiert werden, u. ein Dioxim entsteht, das Vf. *α-Diisonitrosoisapiol* nennt IV, u. das bei Oxydation mit rotem Blutlaugensalze das Hyperoxyd regeneriert:

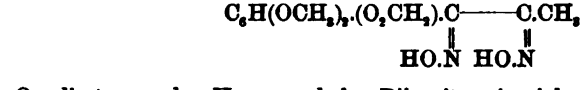
III



IV



Das Dioxim verwandelt sich durch Erwärmung leicht in eine isomere Verb., *β-Diisonitrosoisapiol*, dessen Konstitution wahrscheinlich:



ist. Oxydiert man das Hyperoxyd des Diisonitrosoisapiols mit Permanganat, so erhält man eine Säure, die identisch ist mit der Säure, welche durch Oxydation des weiter unten zu erwähnenden Hyperoxyds des Diisonitrosonitroisapiols und auch des Diisonitrosoisosafrols entsteht.

Die Darstellung des Nitroderivates V und des Bromderivates VI des Hyperoxyds des Diisonitrosoisapiols hat ein gewisses Interesse, weil nach der o-Stellung der NO_2- und Br-Gruppe in Bezug auf die Seitenkette des Isapiols zu erwarten war, daſs die negativen Reste auf die Nitroso- und Isonitrosogruppen einen Einfluſs haben u. den Charakter der substituierten Verbb. ändern könnten:

V

$C_6(NO_2)(OCH_3)_2(O_2CH_2).C$——$C.CH_3$
‖ ‖
NO—ON

VI

$C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2).C$——$C.CH_3$.
‖ ‖
NO—ON

Das Verhalten der Nitroverb. des Hyperoxyds gleicht dem des ursprünglichen Hyperoxyds. Es ist deshalb merkwürdig, daſs es bisher noch nicht möglich war, die Nitroverb. durch alkoh. Kali in eine isomere Verb. umzuwandeln. Mit der gröſsten Leichtigkeit gelingt diese Umwandlung aber, wenn man das Bromderivat ebenso behandelt. Aus VI entsteht dann:

$C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2).C.C(NOH).CH_3$.
‖ |
N——O

Da das Hyperoxyd des Diisonitrosobromisapiols keine H-Atome im Benzolkerne mehr enthält, so ist das ein Beweis, daſs die H-Atome des aromatischen Kerns an der Umlagerung nicht teilnehmen. Auch das Bromhyperoxyd giebt bei Reduktion mit Zink u. Essigsäure das Dioxim VII, das in ein isomeres Produkt umgewandelt werden kann. Es war zu erwarten, daſs das Dioxim sich durch Verlust von HBr in VIII umwandeln würde:

VII

$C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2).C$——$C.CH_3$
‖ ‖
NOH HON

VIII

$C_6(OCH_3)_2(O_2CH_2).C$—$C.CH_3$.
| ‖ ‖
O————N NOH

Diese Umwandlung gelang indes im vorliegenden Falle nicht.

Auſser den erwähnten beschreiben Vff. noch ein *Diacetat des Diisonitrosoisapiols* (vgl. Formel IV), $C_{11}H_{12}N_2O_6(CO.CH_3)_2$. (Gz. **22**. II. 498—509. 7/12. 92. Bologna.) SACHSSE.

Herm. Teichmann, *Verfahren zur Herstellung von Benzidinsulfat.* Ohne Anwendung von A. führt folgender Weg zum Ziele: 100 g Nitrobenzol, 80 g NaOH-Lsg. (D. 1,4) u. 500 ccm W. werden am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade erwärmt. In diese Fl. werden ca. 160 g Zn-Staub innerhalb 6—8 Stunden in kleinen Portionen unter Umschütteln eingetragen. Die nunmehr entfärbte Fl. gieſst man unter Kühlen in 1,5 l As-freie HCl ein, erhitzt die Fl. durch Einleiten von Dampf zum Sieden u. filtriert heiſs von einer geringen Menge Harz ab. Das noch h. Filtrat wird sofort mit gesättigter Glaubersalzlsg. versetzt, wobei sich fast alles Benzidin als Sulfat ausscheidet. Das abgesaugte, wit W. gewaschene, getrocknete Salz bildet ein graublaues Pulver (90% vom Gew. des Nitrobenzols) und enthält 2,5% Asche. Nebenbei erhält man durch Abblasen ca. 5 g Anilin. (ZAng. 1893. 67. Stuttgart. Chem.-Techn. Lab. d. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

K. Heumann u. F. Bachofen, *Über das Verhalten des Indigos beim Erhitzen mit Alkalien.* Nach GERHARDT soll *Indigweiſs* entstehen. Vff. konnten dies nicht finden, stellten aber die Bildung von *Indoxyl* fest, indem sie die Schmelze unter Bzl. in W. lösten und dann mit Diazobenzolchlorid Benzolazoindoxyl, mit p-Diazobenzolsulfosäure Indoxylazobenzolsulfosäure ($C_{14}H_{10}N_2OSK$, braunrotes Pulver), mit Brenztraubensäure Brenztraubensäureindogenid und mit Isatin Indirubin erhielten. Auch durch wss. Kalilauge entsteht etwas Indoxyl, Indigweiſs war aber nie aufzufinden. (B. **26**. 225—29. 13/2. [30/1.] Zürich. Chem.-techn. Lab. Polyt.) WAGNER.

Philipp Schad, *Synthese ringförmiger Verbindungen aus Benzolderiaten mit offenen Seitenketten. I. Indazolderivate aus Isatin.* Reduziert man die aus Isatin entstehende Diazoverb., die o-Diazophenylglyoxylsäure, mittels $SnCl_2$ und SO_2, so erhält man, wohl unter vorübergehender Bildung von o-Hydrazinphenylglyoxylsäure,

die *Indazolcarbonsäure*, $C_8H_6N_2O_2$, rhombische Tafeln, F. 258—259° unter Zersetzung, $C_8H_5N_2O_2.NH_4 + {}^1/_2H_2O$, Nadeln aus h. W. Beim Erhitzen der Säure über den F. entsteht glatt Indazol, aus ihm entsteht durch JCH_3 *N-Methylindazol*, $C_8H_8N_2$, Blätter aus h. W., F. 35°. Aus Methylpseudoisatin wurde erhalten das *Nitrosamin der o-Methylamidophenylglyoxylsäure*, $C_9H_9N_3O_4$, gelbl. Nadeln aus Chlf., F. 107°, u. Zers.; aus p-Methylisatin die *p-Methylindazolcarbonsäure*, $C_9H_8N_2O_2$, Nadeln aus h. Eg., F. 285—286°, und *p-Methylindazol*, F. 115°, Nadeln durch Sublimation.

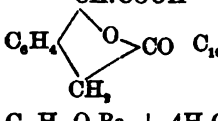
II. *β-Diamidodiphensäure und Versuche zu ihrer intramolekularen Kondensation.* Durch Nitrieren etc. entsteht aus Phenanthrenchinon bekanntlich aufser der in Benzidin überführbaren p-Diamidodiphensäure eine isomere, für die o-Stellung wahrscheinlich ist. Die Säure $C_{14}H_{12}N_2O_4$, Chlorhydrat, $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 2HCl$, Prismen, kann aber weder intramolekular kondensiert, noch in Diamidodiphenyl oder ein Carbazolderivat verwandelt werden.

III. *Zur Synthese ringförmiger Ketone. Oxyphenylglyoxylsäure*, $C_6H_4{<}^{OH}_{CO.COOH}$, konnte nicht anhydrisiert werden, beim Destillieren entsteht Salicylsäure, vom Hydrazon konnte ein Isomeres nicht erhalten werden, die Verb. verhält sich also anders, wie o-Nitrophenylglyoxylsäurehydrazon. Ein Vers., das Lakton nach:

$$C_6H_4{<}^{H}_{ONa} + {}^{C_2H_5O.CC}_{Cl}{>}CO = C_2H_5OH + NaCl + C_6H_4{<}^{CO}_{O}{>}CO$$

zu gewinnen, lieferte nur Diphenyloxalat. Auch Oxanilester war nicht zu Isatin zu kondensieren.

IV. *Synthesen von Ketonen der Indenreihe.* Durch trockene Dest. des *phenylendiessigsauren Calcium* entsteht *β-Ketohydrinden*, $C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CO$, Nadeln aus A., F. 58°, Hydrazon, Tafeln aus A., F. 120°, Oxim, C_9H_9NO, Nadeln aus verd. A., F. 152°. Bromiert man Phenylendiessigsäure mit rotem P und Br und zersetzt das Bromid mit kaltem W., so erhält man unmittelbar die Laktonsäure (s. beistehende Formel), Nadeln aus W., F. 85°, $C_{20}H_{14}O_6Ba + 4H_2O$, Tafeln. (B. **26**. 13/2. [18/1.] Zürich.) WAGNER.



$C_{10}H_8O_4 + 1{}^1/_2H_2O$

William A. Tilden und **Sydney Williamson**, *Die aus Dipentendihydrochlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe.* Das durch die Einw. von feuchtem Chlorwasserstoff auf Rechts- oder Linksterpentin entstehende Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16}.2HCl$, ist identisch mit dem aus Rechts- oder Linkscitren oder aus inaktivem Dipenten gebildeten Dihydrochlorid. Es wurde bisher angenommen, dafs der durch Abspaltung der Elemente des Chlorwasserstoffs daraus entstehende KW-stoff wesentlich aus reinem Dipenten bestehe, doch liefsen die bei der Oxydation dieses Körpers entstandenen Prodd. (Vgl. TILDEN **92**. I. 73) eine erneute Unters. desselben wünschenswert erscheinen. Bei der Oxydation mit HNO_3 liefern Rechts- und Linkslimonen und reines Dipenten weder Toluyl-, noch Terephtalsäure. Das beim Erhitzen von Dipentendihydrochlorid mit Anilin erhaltene Prod. ist aber ein Gemisch von KW-stoffen, dessen Hauptbestandteil vielleicht Dipenten ist, das aber daneben noch grofse Mengen Cymol, Terpinen, Terpinolen und etwa 2,5% eines bei 155° sd. KW.-stoffs der Methanreihe enthält. Die in den früheren Versuchen erhaltene Toluylsäure rührt demnach nicht aus dem Dipenten her, sondern aus dem Cymol und zum Teil aus dem Terpinen, da letzteres bei Oxydation mit HNO_3 eine kleine Menge Toluylsäure bildet. (LChS. [19/1.*]; ChA. **67**. 80. 17/2.) BODLÄNDER.

A. Stschukareff, *Über die Wertigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpentinöl.* Über die Verbindungsfähigkeit der Pinene liegt zunächst eine Arbeit

von FLAWITZKY (**89**. II. 986) vor, welcher den ersten Grad der Sättigungskapazität durch Titration in essigsaurer Lsg. bestimmte; ferner fand WALLACH (**91**. II. 627), daſs Pinene nur zwei Atome Brom addieren können, und schlieſslich TILDEN (**89**. I. 73), daſs Pinen ebenso wie Limonen vierwertig ist. Nach TILDEN's Methode kann die Bildung des Bromwasserstoffs nicht konstatiert werden, und ist auſserdem infolge Anwesenheit von Salzsäure eine Isomerisation des Pinens nicht ausgeschlossen. — Vf. lieſs in einem Kolben mit dreifach durchbohrten Korken, in dessen Durchbohrungen eine Bürette mit Bromlsg. in Chlf., ein Kugeltrichter mit wenig W., und eine zu einer mit W. gefüllten Bürette führende Glasröhre eingefügt waren, auf eine bestimmte Menge reinen Terpens in Chlf.-Lsg. Brom einwirken. Die Zugabe von Brom geschah in den ersten Verss. bis zur bleibenden (5—10 Min.) Gelbfärbung, worauf die verbrauchte Menge abgelesen und nach Zugabe des W. und Entfernung des überschüssigen Broms durch 1—2 Tropfen Terpenlsg. der gebildete Bromwasserstoff mittels Kalilsg. titriert wurde.

In den folgenden Verss. kam in mit Glasstöpsel versehenen Fläschchen überschüssiges Brom mit dem Terpen in Chlf.-Lsg. in Rk. (ca. 6 At. Br auf 1 Mol. Terpen), wobei das Terpen mit einer Wasserschicht bedeckt war, und das Gemisch einige Zeit im Dunkeln stand. Der Bromüberschuſs wurde mit unterschwefligsaurem Natrium zurücktitriert und Bromwasserstoff in der wss. Schicht mit Kalilsg. titriert.

Resultate. 1. Wird Brom nur bis zur Färbung zugeführt, so reagiert mit dem Pinen nur ein Brommolekül. — 2. Bei Bromüberschuſs reagieren, übereinstimmend mit Tilden, mit dem Pinen zwei Brommoleküle. — 3. In beiden Fällen scheidet sich HBr aus; die Quantität der Bromwasserstoffsäure ist aber viel geringer als ein Mol., was geschehen sollte, wenn mit dem zweiten Mol. Brom die Rk. nach der Gleichung erfolgte:

$$C_{10}H_{16}Br_2 + Br_2 = C_{10}H_{15}Br_2 + HBr.$$

4. Es erscheint daher das Rechtsterpen aus dem russischen Terpentinöl als ein vierwertiger KW.-stoff, der sich mit zwei Brommolekülen zu verbinden vermag; das resultierende Bromid ist aber so unbeständig, daſs sich sofort ein Teil des Broms als Bromwasserstoff abspaltet, wie dies auch bei den Camphenbromiden stattfindet. (Jpr. [2.] **47**. 191—96. 30/1. Moskau. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. E. Armstrong und **F. S. Kipping**, *Die Produkte der Einwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure auf Campher*. (JCh. **63**. 75—99. — C. **93**. I. 258.) ARENDT.

F. Stanley Kipping und **W. J. Pope**, *Sulfonderivate des Camphers. Campersulfonsäure* kann leicht durch die Einw. von rauchender H_2SO_4 mit 15% SO_3 auf trockenen, gepulverten Campher dargestellt werden. Bei Zusatz der Säure findet eine sehr lebhafte Rk. unter starker Erwärmung und Entw. von SO_2 statt. Beim Ausgieſsen der Fl. auf Eis scheidet sich wenig Campher aus. Zur Reinigung wird das aus der Säure bereitete Natriumsalz mit Phosphorpentachlorid behandelt und in *Campersulfochlorid*, $C_{10}H_{15}O.SO_2Cl$, übergeführt, welches in farblosen Krystallen erhalten wird, die ein schwer zu trennendes Gemisch optisch verschiedener Modifikationen darstellen. Die Isolierung eines reinen Sulfoderivates nach diesem Verf. ist sehr schwierig, weil gleichzeitig viele andere Prodd. entstehen.

Während nach MARSH und COUSINS (**92**. I. 200) Camphersulfonsäure nicht entsteht, wenn Chlorsulfonsäure auf eine Lsg. von Campher in Chlf. wirkt, wird Campher leicht durch Chlorsulfonsäure in die Sulfonsäure übergeführt, wenn die reinen Substanzen ohne Lösungsmittel auf einander wirken. Die Rk. vollzieht sich ohne merkliche Verkohlung oder Entw. von SO_2. Das so bereitete Sulfochlorid ist wie das auf dem oben beschriebenen Wege erhaltene ein Gemisch optischer Isomeren. Die anscheinend reine rechtsdrehende Modifikation des Sulfochlorids krystallisiert in Tetraedern vom F. 146—147°. Aus einem nahezu inaktiven Prod. wurden dargestellt:

Campher sulfonamid, $C_{10}H_{15}O.SO_2NH_2$, durch Einw. von wss. oder alkoh. NH_3 auf das Sulfochlorid; sechsseitige, durchsichtige, farblose monokline Tafeln (a : b : c = 0,821 : 1 : 1,047; β 81° 4′) F. 134—135°. *Campher sulfonsäure*, $C_{10}H_{15}O.SO_3H$, durch Hydrolyse des Sulfochlorids mittels heifsen Ws. gewonnen, dendritische, zerfliefsliche Krystalle, F. 58—60°. Die wss. Lsg. löst Zink und Magnesium unter Wasserstoffentwicklung auf. Es wurde eine Reihe gut charakterisierter Salze der Säure dargestellt.

Die Einw. von rauchender H_2SO_4 auf Haloidderivate des Camphers ist weit weniger heftig als auf Campher selbst. Rauchende H_2SO_4 l. Bromcampher unter geringer Temperaturerhöhung und Bildung einer bernsteingelben Lsg. einer in W. ll. Säure. Das Natriumsalz derselben wird durch Phosphorpentachlorid in das *Bromcampher sulfochlorid*, $C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$, übergeführt; dasselbe krystallisiert aus Chlf. in prächtigen, farblosen Oktaedern vom F. 136—137°. Das von MARSH und COUSINS (a. a. O.) dargestellte Sulfochlorid derselben Zus. ist mit diesem Prod. identisch und nur durch die Beimischung einer dunklen Verunreinigung schwarz gefärbt. Das Sulfochlorid hat in Chloroformlösung $[\alpha]_D$ + 128°. Beim Kochen mit Wasser geht es leicht in *Bromcampher sulfosäure*, $C_{10}H_{14}BrO.SO_3H$, über, welches grofse pyramidale Krystalle bildet, die etwas hygroskopisch und in Wasser leicht löslich sind. Die Säure hat F. 195—196°, löslich in wss. Lsg. Zink und Magnesium auf u. bildet gut krystallisierte Salze. Das *Sulfonamid* krystallisiert in langen seidenglänzenden Nadeln vom F. 144—145°. Auf analoge Weise wie das Bromsubstitutionsprod. wird *Chlorcampher sulfonchlorid*, $C_{10}H_{14}ClO.SO_2Cl$, in derben farblosen Oktaedern erhalten; es hat F. 123—124°, $[\alpha]_D$ in Chlf.-Lsg. +110° und bildet beim Kochen mit W. die *Chlorcampher sulfonsäure*, $C_{10}H_{14}ClO.SO_3H$, welche in hygroskopischen rechteckigen Tafeln krystallisiert. — Die Ammoniumsalze der Brom- u. Chlorcamphersulfonsäure, deren wss. Lsgg. optisch aktiv sind, krystallisieren in monoklinen Säulen, die Hemimorphie und deutliche Thermoelektrizität zeigen. (LChS. [19/1.]; ChN. **67**. 80 bis 81. 17/2.) BODLÄNDER.

O. Manasse, *Über die Umwandlung des Nitrosocamphers in Campersäureimid und über die Campherdioxime*. Vf. bestätigt die Verss. ANGELI's über die Bildung von Campersäureimid aus Nitrosocampher (S. 425), beim Erwärmen dieses mit konz. HCl entsteht auch das Imid, hauptsächlich aber Campheraminsäure. Ob hier das Imid durch unmittelbare Umlagerung oder durch Vermittelung der Aminsäure entsteht, mufs deshalb unentschieden bleiben. Aufser durch konz. Schwefelsäure entsteht das Imid auch durch die BECKMANN'sche Mischung.

Dioxime des Camphers erhält man aus Nitrosocampher drei, zwei (α- und β-) entstehen durch essigsaures, das dritte (γ-) entsteht beim Erhitzen über den F. und durch freies Hydroxylamin, letzteres geht durch H_2SO_4 bei 65° in α-Dioxim über, erstere bleiben unverändert. α-Dioxim, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 181—182°, u. Zers.; β-Dioxim, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 220—221°, u. Zers.; γ-Dioxim, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 131—132°. (B. **26**. 241—45. 13/2. [2/2:] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

P. Cazeneuve, *Einwirkung der alkalischen Alkoholate auf Campersäureanhydrid und einige andere Anhydride*. Läfst man Na-Alkoholate auf Campersäureanhydrid einwirken, so erhält man saure Orthoäther der Campersäure. Die Rk. besteht in einer einfachen Addition des alkal. Alkoholats; z. B. der *Orthoäthylcampersäureäther*:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + C_2H_5.ONa = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.ONa\end{matrix},$$

Das Na-Salz ist unkrystallisierbar, zerfliefslich in W. und A. ll. Der *Orthomethylcampersäureäther* entsteht unter denselben Bedingungen. Der *Orthoamylcampersäureäther* ist eine klebrige Fl. Vf. hat dieselbe Rk. auch mit Phtalsäure-

und Bernsteinsäureanhydrid und mit Lactid und Cumarin versucht, hat aber hier keine Resultate erhalten, da die entstandenen Monäther unter dem Einflusse des Alkalis verseift wurden. Die einzige Schlufsfolgerung, die man daraus ziehen kann, ist, dafs die Äther der Camphersäure schwieriger zu verseifen sind als die der Bernsteinsäure und Phtalsäure, u. dafs das Camphersäureanhydrid verschieden von einem Lactid oder von einem Cumarin ist. (Cr. **116**. 148—51. [23/1.*].) SACHSSE.

R. Nietzki und **Rudolf Zehntner**, *Über Benzol- und Toluolazonaphtalin.* Die Verbb. wurden in alkoh. schwefelsaurer Lsg. durch $NaNO_2$ und Kochen aus Benzolazo-α-naphtylamin und o-Toluol-α-azonaphtylamin erhalten. *Benzol-α-azonaphtalin*, $C_{16}H_{12}N_2$, dunkelrote Blättchen, F. 62°; *Benzol-α-hydrazonaphtalin*, $C_{16}H_{14}N_2$, gelbl. Blättchen, F. 125°, daraus durch Umlagerung *Diamidophenylnaphtalin*, $NH_2.C_6H_4.C_{10}H_6.NH_2$, Blättchen aus Lg., F. 64°, Diacetat, $C_{20}H_{18}N_2O_2$, Nadeln, F. 285°; *o-Toluol-α-azonaphtalin*, $C_{17}H_{14}N_2$, rote Blättchen aus A., F. 52°; *o-Toluol-α-hydrazonaphtalin*, $C_{17}H_{16}N_2$, F. 107°; *Diamidotolylnaphtalin*, $C_7H_6(NH_2).C_{10}H_6.NH_2$, F. 76°; *Diacetat*, $C_{21}H_{20}N_2O_2$, F. 261° u. teilw. Zers. (B. **26**. 143—45. 13/2. [16/1.] Basel. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Sachs, *Über Substitutionsprodukte des Naphtyläthers. Dichlor-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{14}Cl_2O$, aus dem Oxyd durch PCl_5, Prismen aus Bzl., F. 128°; *Dibrom-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{12}Br_2O$, aus dem Oxyd durch Br in CS_2, Prismen aus Bzl., F. 89°, enthält Krystallbenzol, ohnedies F. 132°; *Dinitro-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 145°; *Hexanitro-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_8(NO_2)_6O$; *Dibrom-dinitro-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{10}(NO_2)_2Br_2O$, gelbe Prismen aus Eg., F. 87°; aus der Bromverb. *Dichlordinitro-β-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{10}Cl_2(NO_2)_2O$, orangegelb, F. 76°, aus der Chlorverb., *Dibrom-α-dinaphtyloxyd*, $C_{20}H_{12}Br_2O$, wasserhelle Krystalle aus Bzl., F. 158°. (B. **26**. 252—54. 13/2. [2/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) WAGNER.

R. Meldola und **M. O. Forster**, *Die Darstellung von Dinitro-α-naphtylamin* ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) *aus seinen Acetyl- und Valerylderivaten.* Nach der von MELDOLA (1886) gegebenen Vorschrift zur Darstellung dieser Verb. konnten andere Forscher dieselbe nicht erhalten, wahrscheinlich weil sie zur Hydrolyse der Acetylverb. zu konz. oder zu verd. H_2SO_4 benutzten. Man nitriert das α-Acetnaphtalid in Eg.-Lsg. unter Anwendung von etwas mehr als der berechneten Menge rauchender HNO_3. Am besten ist es, die Operation in zwei Stadien zu zerlegen, indem man zuerst die Hälfte der HNO_3 zu der gut gekühlten Lsg. fügt, dann über Nacht stehen lässt, so dafs die bei niederer Temperatur gebildeten Mononitro-α-acetnaphtalide auskrystallisieren, im Wasserbad erwärmt, bis sich die Krystalle lösen, und die zweite Hälfte der HNO_3 zufügt. Es bildet sich sofort das Dinitroderivat und die Lsg. erstarrt noch in der Wärme. Man preſst die Mutterlauge ab, wäscht mit W., saugt ab und reinigt durch Kochen mit A. und Abkühlung. Da die Dinitroverb. in k. A. nur wl. ist, geht wenig davon hierbei verloren, während harzige Nebenprodd. durch den A. entfernt werden. Nach eventueller nochmaliger Umkrystallisierung aus A. hydrolysiert man, indem man 50 g der Dinitroverb. mit 150 ccm konz. H_2SO_4 und 150 ccm. W. kocht; man gieſst in k. W., filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit W. und krystallisiert ihn aus verd. A. unter Zufügung von Knochenkohle um, bis das aus A. krystallisierte Prod. F. 237° besitzt.

Da die Ggw. leichterer oder schwerer Säureradikale die *Hydrolyse* zu beeinflussen scheint, versuchten die Vff., behufs Prüfung dieses Verhaltens das Dinitro-α-formonaphtalid darzustellen. Es gelang aber nicht, das *Formonaphtalid* in Eg-Lsg. in ein Dinitroderivat überzuführen; vielmehr entstand auch bei Anwendung eines grofsen Überschusses an HNO_3 wesentlich ein Gemenge von Mononitroderivaten. *Valeronaphtalid*, $C_{10}H_7.NH.C_5H_9O$, wurde durch 36stündiges Kochen von α-Naphtylamin

mit einem Überschufs von wasserfreier Valeriansäure bereitet. Das Prod. schm. unter h. W. zu einem Öl und wurde durch successives Schütteln mit h. W., verd. NH_3, verd. HCl und W. gereinigt. Der so erhaltene harzige Kuchen erstarrt beim Stehen in der Kälte allmählich krystallinisch und wurde aus h. A. und Bzl. umkrystallisiert. Das Produkt bildet weifse seidenartige Nadeln vom F. 125—126° und wird an Luft und Licht allmählich violett. Durch Nitrierung in der nämlichen Weise, wie beim Acetylderivat angegeben, wurde *Dinitrovaleronaphtalid*, $C_{10}H_5(NO_2)_2$. $NH.C_5H_9O$, erhalten. Dasselbe wurde durch Umkrystallisierung aus A. gereinigt, in welchem es leichter l. ist als das Acetylderivat. Wenn während der Nitrierung Zers. unter Aufbrausen eintritt, mufs man das Gefäfs schnell kühlen, weil sonst grofse Verluste durch Bildung harziger Substanz eintreten. Das successive aus A. und Eg. umkrystallisierte Prod. bildet hell strohgelbe seidenglänzende Nadeln vom F. 218°. Durch Kochen mit verd. Alkalien wird es schnell in Dinitro-α-naphtol umgewandelt. Die Hydrolyse des Dinitrovaleronaphtalids geht leichter von statten als diejenige des Acetylderivates. Am besten gelingt sie bei Anwendung von 600 g konz. H_2SO_4 und 60 g W. auf 30 g der Dinitroverb., 10—15 Minuten langes Erhitzen im Wasserbade und Ausgiefsen in k. W. Die Abspaltung des Valeryls erfolgt unter geringerer Zers. in harzige Prodd. als diejenige des Acetyls und es scheint demnach von Vorteil zu sein, von einem Naphtalid auszugehen, welches ein schwereres Radikal als Acetyl enthält. Da indessen Eg. sehr viel billiger ist als wasserfreie Valeriansäure, so wird dieser Vorteil bei Anwendung der letzteren illusorisch. — Die Vff. beabsichtigen, ihre Untersuchungen auf die m-Diderivate des Naphtalins auszudehnen. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 81—82. 17/2.) BODLÄNAER.

S. Ruhemann, *Die Bildung von Benzyldihydroxypyridin aus Benzylglutakonsäure.* (JCh. **63**. 259—61. — C. **93**. I. 393.) ARENDT.

W. R. Dunstan u. **W. F. J. Shepheard**, *Die Identität von Caffeïn und Theïn und die Reaktionen von Caffeïn mit Goldchlorid.* (JCh. **63**. 195—206. — C. **93**. I. 395.) ARENDT.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Pseudopelletierin* (vgl. **92**. I. 993). Dieses Alkaloid aus der Granatwurzelrinde wurde vor längeren Jahren von TANRET entdeckt und beschrieben. Die von diesem gegebene Formel ist richtig, sie ist, wie auch Vff. fanden, $C_9H_{15}NO$, auch die übrigen Eigenschaften, die TANRET angegeben, fanden Vff. an ihrem Präparate bestätigt. Das *Pseudopelletierin* scheint eine tertiäre Base zu sein, behandelt man es vorsichtig, zur Vermeidung einer sonst heftig eintretenden Rk. mit Jodmethyl, so erhält man das Jodmethylat, $C_9H_{15}NO.CH_3J$. Die neue Verb. ist in W. ll. und in der Kälte auch in nicht sehr konz. Kalilauge, beim Erwärmen damit tritt aber Zers. ein, und es scheidet sich Dimethylamin ab. Vff. haben sehr eingehende krystallographische Unterss. des Chloroplatinats ihres Prod. angestellt, um dessen Identität mit dem Dimethylamin nachzuweisen. Neben dem Dimethylamin bildet sich bei der Spaltung des Jodmethylats noch ein nach Acetophenon riechendes, bei 197—198° siedendes Öl, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Jedenfalls ist es aromatischer Natur, da es bei der Oxydation mit Permanganat aufser einer Säure, die noch nicht in hinreichender Reinheit erhalten wurde, auch Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5.CO.COOH$, liefert. Die Natur des Öles $C_8H_{10}O$ mufs erst näher festgestellt sein, ehe über die Konstitution des Pseudopelletierins genaueres ausgesagt werden kann. Jedenfalls kann man aber die Zers. des Jodmethylats des Pseudopelletierins mit Kali oder Baryt durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_8H_{12}ONCH_3.CH_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_2H + C_8H_{10}O.$$

(Gz. **22**. II. 514—25. 7/12. 92. Bologna.) SACHSSE.

Prunier u. **Cheynet**, *Gemischte wässerige Lösungen von Chinin- u. Cinchonidinsulfat.* Löst man das Gemisch in sd. W. auf und läfst dann nach und nach abkühlen, so krystallisiert das Chininsulfat hauptsächlich in den ersten Fraktionen. Bei Wiederholung dieser fraktionierten Krystallisation kann man auf diese Weise beide Sulfate annähernd trennen. Vff. haben sich dann Gemische beider Sulfate in bestimmten Verhältnissen bereitet und diese mit Ammoniak gefällt. Aus diesen Bestimmungen haben sie eine Kurve konstruiert, indem sie auf die Abszissenaxe die Anzahl der Kubikzentimeter Ammoniak (D. 0,96) auftrugen, die notwendig waren, um den anfänglich entstehenden Nd. wieder aufzulösen, und auf die Ordinatenaxe die Zahl der Cinchonidinsulfatprozente, die dem Chininsulfat beigemischt waren. Diese Kurve gestattet die rasche und annähernde Bestimmung des Gemisches der beiden Sulfate. (JPCh. [5.] **27**. 120—22. 1/2.) SACHSSE.

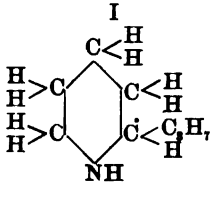
A. Ladenburg, *32. Über das Isoconiin, ein neues Isomeres des Coniins, und über den asymmetrischen Stickstoff.* Bei der Dest. von Coniinchlorhydrat mit $^1/_4$ des Gewichts an Zinkstaub und unter Zusatz von wenigen Tropfen W. erhält man im Destillate Coniin, Isoconiin u. Conyrin, von denen die letztere Base mittels der Nitrosaminverbb. und Abdampfen in neutraler Lsg. getrennt wird. Coniin und Isoconiin werden zur Trennung in die Platindoppelsalze übergeführt und mit Ä.-A. (2 Vol. Ä. auf 1 Vol. A.) behandelt, worin Coniinplatin ll. und Isoconiinplatin unl. ist.

Das *Isoconiin* $C_8H_{17}N$ (K. 164,5° bei 750,5 mm; farbl. Fl., Geruch ähnlich dem des Coniins, nur ammoniakalischer; D^0. 0,8595; D^{20}. 0,8425), unterscheidet sich von dem Coniin hauptsächlich durch das in Ä.-A. unl. *Platindoppelsalz* $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ (F. 168°, durchsichtige, rhombische Krystalle) und durch das wesentlich geringere Drehungsvermögen (nach rechts 8,19°, bei Coniin 13,79). Das *Isoconiinchlorhydrat*, $C_8H_{17}NHCl$, schm. bei 216—217° (Chlorhydrat des aktiven Coniins F. 217—218°). Gegen Goldchlorid, Jodkadmiumkalium, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid verhält sich Isoconiin wie Coniin. — Hinsichtlich des Drehungsvermögens wurde vom Vf. zunächst durch Verss. festgestellt, dafs das als Nebenprod. auftretende Coniin fast genau das Drehungsvermögen der ursprünglichen Base zeigt, dafs also die Veränderungen des Drehungsvermögens bei der Umwandlung des Coniins in Isoconiin nicht Verunreinigungen zuzuschreiben sind. — Synthetisches inaktives Coniin lieferte bei der Zinkstaubreaktion keine Spur von Isoconiin. — Dem Coniin analog verhält sich das α-R-Pipecolin (Drehungswinkel 29,29° im Dezimeterrohr), indem dieses bei der Dest. mit Zinkstaub in eine *Isoverbindung*, $C_6H_{13}N$ (Drehungswinkel 26,3°) mit 3° niedrigerem Drehungswinkel verwandelt wird. Auch die Platindoppelsalze der isomeren R-Pipecoline unterscheiden sich durch Löslichkeit und F. — *R-Pipecolinplatin* (F. 193,5°, durchsichtige Prismen oder weiche, seideglzde. Nadeln); *Isoverb.* $(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ (F. 203° unter Zers., trübe Prismen oder Warzen.)

Da nur die optisch aktiven Körper derartige Isoverbb. bilden können, und ferner die Erklärung der Veränderungen des Drehungsvermögen unter der Annahme von Strukturisomerie sehr schwierig wäre, so liegt hier wohl Stereoisomerie vor.

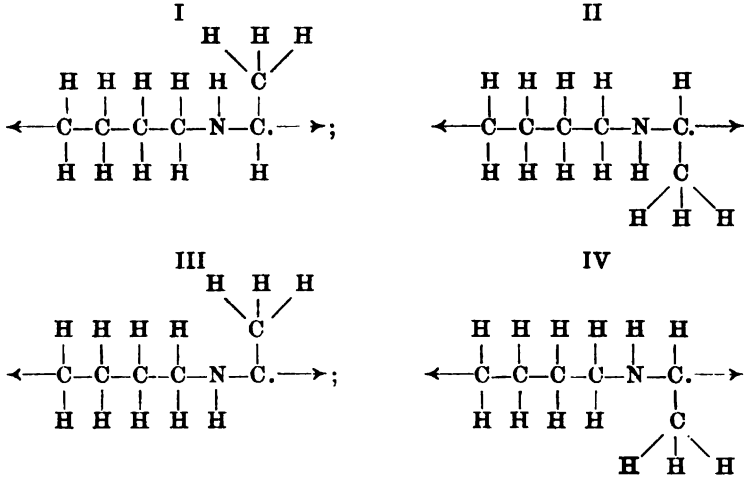
In der Formel des Coniins (I) befindet sich nur ein mit (.) bezeichnetes asymmetrisches Kohlenstoffatom, und mufs daher die herrschende Theorie, nach welcher in diesem Falle aufser der racemischen Verb. nur zwei Isomere möglich sind, erweitert werden. — Nimmt man an, dafs in dem Piperidin und ähnlichen ringförmigen Gebilden die Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene liegen, dafs ferner die H-Atome der CH_2-Gruppen auf zwei verschiedene Seiten zu liegen kommen, so würden sich nach der Nomenklatur von BAEYER folgende Formeln für die Pipecoline ergeben:

I



a. *Cisreihe*: Rechtspipecolin (I), Linkspipecolin (II). — b. *Transreihe*: Rechtsisopipe-

colin (III), Linksisopipecolin (IV): Der Ring ist an einer Stelle aufgeschnitten und auf die Ebene des Papiers aufgerollt gedacht:

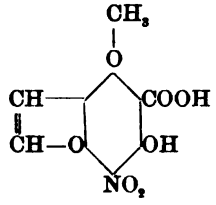


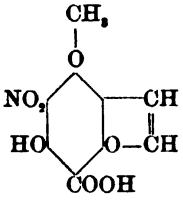
Die vom Vf. beschriebenen Isoverbb. entstehen demnach dadurch, daſs die Cisstellung in Transstellung übergeht, und erklärt sich ihr geringeres Drehungsvermögen dadurch, daſs jetzt die Wirkungen der asymmetrischen Atome entgegengesetzt und daher das beobachtete Drehungsvermögen als Differenz derselben erscheint. Zur Bestätigung dieser Anschauungen sind noch verschiedene Verss., z. B. Spaltungsversuche anzustellen. So müssen sich z. B. auch Verbb. ohne asymmetrischen Kohlenstoff, aber mit asymmetrischem Stickstoff als nach obigen Vorstellungen racemische Körper spalten lassen, und ferner muſs die inaktive Isoverb. in den R-Iso- und L-Isokörper zerfallen. — Vf. verweist auf die von Le Bel versuchte Spaltung asymmetrischer Ammoniakderivate und ferner auf die von Hantzsch u. Werner (**90**. I. 370) allgemein ausgesprochene Idee eines asymmetrischen Stickstoffs.

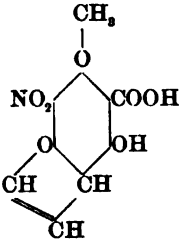
Als neue Resultate ergab sich: 1. chemische Rkk. können durch optische Isomerie wesentlich beeinfluſst werden. 2. Bei gewissen Ammoniakderivaten ist die Asymmetrie des Moleküls und die optische Aktivität durch die Asymmetrie des Stickstoffs mit bedingt. (MBerl. 1892. 479—89. 15/12. [8/12.] 92. Breslau.) Wachter.

C. Pomeranz, *Über das Bergapten. (II. Mitteilung.)* (Vgl. **91**. II. 968.) Durch Oxydation von Methylbergaptensäure mit alk. Permanganatlsg. zu ähnlichen Oxydationsprodd. zu gelangen, wie sie die Methylcumarinsäuren liefern, gelang nicht, da nur ein dunkles zähes Harz entstand, aus dem keine krystallinische Substanz extrahiert werden konnte. Dagegen gelang es, die Oxydation nach vorheriger Einführung einer Nitrogruppe in das Bergapten in der gewünschten Weise durchzuführen. *Nitrobergapten*, $C_{12}H_7(NO_2)O_4$, wurde durch Behandlung der Suspension von Bergapten in Eg. mit HNO_3 von D. 1,41 in einer Kältemischung erhalten. Es bildet hellgelbe prismatische Nadeln, die in W. unl., in A. und Ä. wl. sind, bei 230° sich bräunen und bei 256° unter Zers. schmelzen. Das Nitrobergapten wurde mit Eg. in die 20fache Menge HNO_3 von D. 1,48 eingetragen, bei Zimmertemperatur eine Stunde stehen gelassen, das Prod. in W. eingetragen und der Nd. aus Eg. fraktioniert krystallisiert. Die erste Fraktion bestand aus unverändertem Nitrobergapten, die zweite bildet hellgelbe, prismatische Nadeln, die in W. wl. sind, in Alkalicarbonatlsg. sich unter CO_2-Entw. auflösen und die Zus. $C_{10}H_7(NO_2)O_5$ besitzen. Das Prod. ist demnach eine Säure, die zum Nitrobergapten in demselben Verhältnis steht, wie die

Salicylsäure zum Cumarin und als *Nitromethoxycumaroncarbonsäure* anzusprechen ist. Die Säure besitzt eine der drei Formeln:

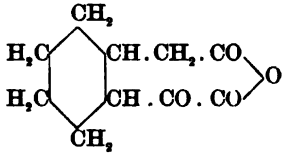






Die dritte Fraktion bildet gelbrote Kryställchen, die in W. wl., in Kalilauge ll. sind, bei 200° sich färben und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Die Zus. ist $C_{10}H_7(NO_2)O_4$, und der Körper demnach der *Aldehyd der Nitromethoxycumaronsäure*. (MCh. **14**. 28—32. Januar. [15/12.*] Wien. Lab. von Lieben.) Bodländer.

L. Spiegel, *Über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin III* (vergl. **92**. II. 50. 919. und Anderlini, **92**. II. 979). Brom giebt in Eg. mit Cantharidazon und seinem Hydrat *Dibromcantharidazon*, $C_{16}H_{18}N_2O_5Br$, Nadeln aus A., F. 245° (C.), bezw. neben diesem *Dibromdiacetylcantharidazonhydrat*, $C_{16}H_{16}(C_2H_2O)_2O_4N_2Br_2$. Rauchende HNO_3 liefert Mono- und Dinitrocantharidazon, beide sind nicht ganz rein erhalten, ihre sehr verd. Lgg. werden durch Spuren von Alkali intensiv rot. — Cantharinimid läfst sich aus der Mononitroverb. aufser durch Zn und Essigsäure auch durch $SnCl_2$ und HCl erhalten. Die Konstitution des *Cantharidins* giebt Vf. durch obige Formel. (B. **26**. 140—43. 13/2. [14/1.] Berlin. Pharm. Inst.) Wagner.



Gärungschemie und Bakteriologie.

James O'Sullivan, *Einwirkung von Hefe auf Rohrzucker*. Rohrzucker wird bekanntlich von Hefe nicht direkt vergoren, sondern mufs erst durch die Invertase der Hefe hydrolysiert werden. Vf. will nun das Verhältnis untersuchen, in welchem beide Prozesse, die Hydrolyse und die Gärung, zu einander stehen. Die Ergebnisse der Verss. zeigen, dafs unter den obwaltenden Bedingungen mit Hefemengen, die zwischen 0,4—8,0% des Rohrzuckers schwankten, auf 100 Teile invertierten Zucker 0—3,7 Teile vergorener Rohrzucker kommen. Augenscheinlich ist Dextrose der erste Zucker, der vergärt, während Lävulose etwas später die Gärung beginnt. Man hat allgemein angenommen, dafs Dextrose vergoren wird, ehe Lävulose angegriffen wird, was indes irrtümlich ist. Anfangs findet sich in der gärenden Fl. allerdings mehr Lävulose als Dextrose, zum Beweise, dafs diese schneller vergoren wird, später ändert sich das Verhältnis zu Ungunsten der Lävulose. (TBr. **6**. 67—76. Januar.) Sachsse.

Hans Krannhals, *Zur Kenntnis des Wachstums der Kommabacillen auf Kartoffeln*. Die Cholerabacillen wachsen bekanntlich auf gekochten Kartoffeln nur bei Brüttemperatur u. bilden dann einen graubräunlichen Rasen, ähnlich dem von Rotzbacillen erzeugten. Sie unterscheiden sich dadurch von den Finkler-Prior'schen Kommabacillen, die auf Kartoffeln schon bei 18° C. üppig gedeihen, und von den Denecke'schen Käsespirillen, denen die Kartoffel überhaupt nicht zusagt. Vf. fand, dafs auf alkal. Scheiben jeder Kartoffelspezies schon bei gewöhnlicher Temperatur die Cholera-

bacillen sehr üppig wuchsen. Dabei nahmen die Scheiben ein sehr charakteristisches Aussehen an; sie wurden nach 3 Tagen blafsrötlich, waren glänzend und verbreiteten einen aprikosenartigen Geruch; die Bacillen hielten sich bis 10 Wochen darauf lebensfähig. Auf den nicht alkalisierten, sauren Kartoffeln fand überhaupt kein Wachstum statt. Nur in einzelnen Fällen war ein schwaches Wachstum bemerkbar, das am 3. bis 5. Tage völlig erlosch. Letzterer Fall trat ein, wenn die Kartoffeln spontan eine alkal. Rk. angenommmen hatten. (CBk. **13**. 33—42. 28/1. [Nov. 1892.] Riga.) PROSK.

Rohrer, *Versuche über die antiseptische Wirkung des Chloralcyanhydrins und des Chloralhydrates.* Nach SCHAER kommt der Blausäure das Vermögen zu, sowohl bei dem fermentartig wirkenden Inhalt der roten Blutkörperchen, als bei verschiedenen, der Pflanzenwelt angehörigen, nicht organisierten Fermenten das ozonübertragende Vermögen, sowie die katalysierende Wirkung auf H_2O_2 aufzuheben, bezw. mindestens erheblich zu schwächen. Daraus zieht SCHAER den Schlufs, es dürfte dieses Verhalten der Blausäure ein diagnostisches Merkmal für nicht organisierte Fermentenzyme, sowie ein Erkennungsmittel für die durch organisierte Fermente bewirkten fermentartigen Zerss. abgeben, da die Einw. auf die Fermente nur so lange dauert, als sie in direktem Kontakt mit der Blausäure stehen. Pilzsporen werden nur so lange in ihrer Entw. gehindert, als die Einw. des CNH in Form von Chloralcyanhydrin andauert.

Vf. stellte Verss. mit einer 2‰ wss. Lsg. von Chloralcyanhydrin und mit einer 2 u. 25%igen wss. Lsg. von Chloralhydrat an. Dabei zeigte es sich, dafs die erstere gegenüber Milzbrand und grünen Eiterbacillen ohne Einw. ist u. anderen Bakterienarten gegenüber nur eine unbedeutende antiseptische Wirkung besitzt. Die Entw. von Fäulnisbakterien wird in Bouillon, welche offen aufgestellt war, durch Zusatz von 3 ccm der Chloralcyanhydrinlsg., sowie bis zu 1 ccm einer 25%igen Chloralhydratlsg. kaum wesentlich gehindert, am ehesten noch verlangsamt durch den Zusatz der letzteren. Die Fäulnisverss. mit Rindfleisch, das mit W., 2‰ der Cyanhydrinlsg. und den beiden Chlorallsgg. übergossen wurde, ergaben ebenfalls ein unvollkommenes Resultat; Schimmelpilze wurden überhaupt nicht angegriffen. Das Chloralhydrat war etwas differenter als seine Cyanhydrürverb. (CBk. **13**. 43—49. 28/1. [23/11. 92.] Zürich. Hyg.-Inst,) PROSKAUER.

J. de Christmas, *Über einige Mischungen von Antisepticis.* Mischungen von antiseptischen Verbb. besitzen, wie viele Autoren schon früher nachgewiesen haben, meist viele höhere antibakterielle Eigenschaften, als eines derselben allein. Die Prüfungsmethoden waren bisher nicht einwandsfrei, weshalb Vf. die Verss. nach dem YERSIN'schen Verf. wiederholte. Das Phenol und die Salicylsäure wurden als die Grundsubstanzen für die Zus. der Mischungen benutzt, da die Ggw. der ersteren die Löslichkeit der letzteren erhöht. Durch Zusatz von organischen Säuren konnte noch eine weitere Steigerung der bakterientötenden Eigenschaften der Gemische erzielt werden, deren Wirkungen am Staphylococcus aureus erprobt wurde. Die Gemische von Phenol mit Salicylsäure werden als „*Phenosalyl*" bezeichnet. (AIP. 1892. 374; CBk. **13**. 107—8. 28/1.) PROSKAUER.

Finkelnburg, *Zur Frage der Variabilität der Cholerabacillen.* Vf. hat sieben verschiedene Kulturproben auf folgende Vergleichspunkte hin untersucht: 1. Schnelligkeit des Wachstumes auf Nährgelatineplatten; 2. Eintrittszeit der Verflüssigung in Stichkulturen; 3. Einfluls niederer Temperatur auf ihr Wachstum und ihre Lebensfähigkeit; 4. auf ihre Fähigkeit, Laktose zur sauren Gärung, Milch zum Gerinnen zu bringen; 5. auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Cholerarot; 6. ihre Abhängigkeit von der Sauerstoffzufuhr; 7. ihre Einw. auf die roten Blutkörperchen und 8. ihre Formnuancen.

Zunächst konstatierte Vf., daſs ein Unterschied zwischen den aus Hamburg stammenden und den aus Pariser Vororten bezogenen (wo bekanntlich die Cholera abgeleugnet wurde) nicht besteht. Selbst seit 1884 weitergezüchtete Cholerabacillen hatten ihre Eigenschaften beibehalten. Nur das eine ergab sich aus den Verss., daſs die Bacillen durch jahrelange Weiterzüchtung auſserhalb des menschlichen Organismus, unter den ihnen in unseren Laboratorien gebotenen Temperatur-, Luft- und Nahrungseinflüssen eine allmähliche Abschwächung ihrer biologischen Energien zu erleiden scheinen. Die damit verbundenen Veränderungen machen ihn dem FINKLER-PRIOR'schen Kommabacillus nicht ähnlicher, sondern im Gegenteil noch unähnlicher, als es der frische Cholerabacillus ist. (CBk. **13**. 113—17. 8/2. [4/1.] Bonn.) PROSK.

E. Weibel, *Über eine neue im Brunnenwasser gefundene Vibrionenart.* Bei der bakteriologischen Unters. eines Brunnenwassers, welches vor längerer Zeit mit Choleravibrionen infiziert worden war, fand Vf. einen dem Cholerabacillus ähnlichen Vibrio, der sich nur durch die Stichkultur von jenem unterschied. Derselbe ist auch verschieden von dem Vibrio aquatilis GÜNTHER, den dieser im Spreewasser auffand. Die Kolonieen auf der Gelatineplatte haben bei eintretender Verflüssigung zwar eine gewisse Ähnlichkeit mit den charakteristisch aussehenden Cholerakolonieen, jedoch erfolgt die Ausbreitung des Verflüssigungsringes viel schneller, als bei Cholera. Diese Art von *„Vibrio aquatilis Weibel"* ist auch nicht identisch mit dem FINKLER-PRIOR'schen, dem DENECKE'schen und demjenigen von METSCHNIKOFF. Der GÜNTHER'sche Vibrio wächst in der Gelatinestichkultur gar nicht, der WEIBEL'sche zeigt gutes Wachstum. (CBk. **13**. 117—20. 8/2. [23/12. 92.] Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

O. Bujwid, *Über zwei neue Arten von Spirillen im Wasser.* Vf. entnahm teils filtriertes, teils unfiltriertes Weichselwasser, setzte demselben Pepton zu, lieſs 1—3 Tage im Thermostaten stehen und fertigte von der Oberfläche des W. Präparate an, in welchen er mehr oder weniger zahlreiche gekrümmte, choleraähnliche Bakterien vorfand. Vf. hat zwei Arten davon isoliert, die er *Bacillus choleroides* α und β nennt. Der eine derselben wächst bei 10—12° auf Gelatineplatten fast ganz in derselben Weise, wie die Cholerabakterien. Bei höherer Temperatur wächst er breiter u. oberflächlicher, sinkt nie so tief in Gelatine ein und trübt allmählich die verflüssigte Gelatine, indem der Geruch nicht an Indol, sondern an Methylmerkaptan auftritt. In Stichkultur verflüssigen sie nur die obere Schicht. HCl ruft keine Indolreaktion hervor. ORLOWSKI hat in einem Brunnen Lublins den Bac. choleroides β, der dem Cholerabacillus noch ähnlicher ist, aufgefunden; dieser bildet aber einen viel tieferen Trichter, als der letztere, und wächst in Bouillon üppiger, als die α-Art. (CBk. **13**. 120—21. 8/2. [23/12. 92.] Warschau.) PROSKAUER.

J. Uffelmann, *Weitere Beiträge zur Biologie des Cholerabacillus. Einfluſs der Kälte auf seine Lebensfähigkeit.* Die Cholerabacillen besitzen auch gegen Kälte eine erhebliche Widerstandsfähigkeit. Sie ertragen sicher eine Temperatur von —24,8° C., auch in dem der kalten Luft frei ausgesetzten Eise und Bodenmaterial. Sie erliegen der Kälte erst nach einer gewissen Zeit; die Dauer scheint abhängig von der Intensität der Kälte zu sein. Ein wesentlicher Unterschied in diesem Verhalten gegen Kälte konnte zwischen ganz frischen Cholerakulturen u. solchen, welche im Laboratorium lange fortgezüchtet waren, nicht beobachtet werden. Aus diesen Ergebnissen folgert Vf. die für die Praxis wichtige Thatsache, daſs die Cholerabacillen an geschützten Orten unter Schnee etc. von der winterlichen Kälte nicht so leicht vernichtet werden, wie man vielfach annimmt, und daſs sie im Eise, wenigstens im jungen, sehr wohl lebend vorhanden sein können. (Bkl. **30**. 158—59. 13/2. Rostock. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

E. Cramer, *Die Zusammensetzung der Bakterien in ihrer Abhängigkeit von dem Nährmaterial.* Durch eine Reihe von Analysen verschiedener Bakterien kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs die Bakterien, u. sogar ein u. derselbe Bacillus, keine typische Zus. besitzen, sondern dieselbe ändert sich je nach der Zus. des Nährmaterials, auf dem sie gewachsen sind. Sie besitzen, namentlich was ihren Eiweiſsgehalt betrifft, ein hervorragendes Vermögen, sich dem Nährmaterial, auf dem sie kultiviert werden, zu adaptieren. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, aus dem bisher vorliegenden Material von Bakterienanalysen vergleichbare Schlüsse, welche einigen Anspruch auf Verwendbarkeit haben, für die Biologie der Bakterien zu machen. Einzelne Analysenergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt. Der Kohlenstoffgehalt betrug rund 51%, der Wasserstoffgehalt 6,5—7,5%, der Stickstoffgehalt 9,4—13,5%, u. schwankt der erstere nur sehr wenig, der H_2-Gehalt um 0,5—1%.

		Pfeiffer's Kapselbacillus	Ein Wasserbacillus	Pneumoniebacillus	Rhenosklerombacillus
N-Substanz	auf 1% Pepton . . .	66,6 %	73,1 %	71,7 %	68,4 %
	„ 5% „ . . .	70,0 „	79,6 „	79,8 „	76,2 „
	„ 5% Traubenzucker	53,7 „	59,0 „	63,6 „	62,1 „
Alkoholätherextrakt	„ 1% Pepton . . .	17,7 „	16,9 „	10,3 „	11,1 „
	„ 5% „ . . .	14,63„	17,83„	11,28„	9,06„
	„ 5% Traubenzucker	24,0 „	18,4 „	22,7 „	20,0 „
Asche	„ 1% Pepton . . .	12,56„	11,42„	13,94„	13,45„
	„ 5% „ . . .	9,10„	7,79„	10,36„	9,33„
	„ 5% Traubenzucker	9,13„	9,20„	7,88„	9,44„

Die Nährböden waren Peptonagar mit dem in der Tabelle bezeichneten Zusatz. (AH. **16**. 151—95. Hyg. Inst. Heidelberg.) Proskauer.

Technische Chemie.

John Morrison, *Der Handelswert der Schwefelsäure.* Der Vf. plaidiert für die Einführung einheitlicher Normen betreffs des Aräometer, Reduktionstabellen, Normaltemperaturen und des Normalgewichts der Volumeneinheit W. beim Handelsverkehr mit H_2SO_4. (JSI. **11**. 989—91; Newcastle Section. [8/12.* 92.].) Bodländer.

Oskar Guttmann, *Salpetersäurekondensator mit Wasserkühlung.* Das Guttmann-Rohrmann'sche System (**90**. II. 724; **91**. I. 169. 1014; **92**. I. 767) soll sich insbesondere in Verb. mit einem zum Patente angemeldeten Verf. zur Darst. reiner HNO_3 gut bewährt haben. Das letztere Verf. bezweckt, die zur Reinigung der Säure durch Luft vertriebene N_2O_4 durch Luft und W. in HNO_3 zu verwandeln. Es wird in den Fuchs der Retorte eine kleine aus Glasröhren gebogene Heizschlange eingelegt, durch welche man Preſsluft leitet, die beim Austritt 70—80° warm ist. Diese Luft wird in einen Injektor geführt, der sich so nahe als möglich an der Retorte befindet, damit die Luft mit den Gasen in Berührung kommt, ehe noch ein Teil der Gase kondensiert wird. Die Retortengase sind ein Gemisch von 90% HNO_3, 2—3% N_2O_4 und 5—8% W. Die Umwandlung der N_2O_4 erfolgt auf Kosten eines Teiles des Wasserdampfes, während der Rest zum gröſsten Teile nach dem Turme entweicht. — Der Injektor übt einen verstärkten Zug auf die Retorte aus, so daſs die Dest. bei niedrigerer Temperatur erfolgt, und weniger W. verdampft, und da auch die Umwandlung der N_2O_4 in HNO_3 noch W. entzieht, so erhält man die gesamte Säure in einer Konzentration von über 96% HNO_3 mit durchschnittlich 0,75% N_2O_4-Gehalt.

Als weitere Vorteile ergaben sich: verminderter Kohlenverbrauch und Übertritt von etwa 5% Säure in den Turm, aus der leicht 40° Salpetersäure gewonnen werden. — Für Betriebe, welche die Denitrierung von Abfallsäuren etc. besorgen u. eine schwächere Säure erzeugen wollen, werden die Vorteile höherer Konzentration u. gröfserer Reinheit weniger geschätzt und treten den erhöhten Anlagekosten gegenüber zurück. Für diese Anlagen hat Vf. eine Batterie auf Wasserkühlung eingerichtet. Der zu diesem Zwecke konstruierte Doppelkondensator mit Wasserkühlung zeigt an Stelle der früheren 20 nur 5 Rohre, die am Boden durch ein einziges Kammerrohr u. oben durch Bögen verbunden sind. Die Anordnung der Injektoren, der Ablafs- u. Probierhähne, des Sammelgefäfses und der Leitungen zum LUNGE-ROHRMANN'schen Turm bleibt dieselbe. Die Rohre dagegen sind allseitig von einem dichten Holzkasten umschlossen, durch welchen k. W. strömt. — Mit dem in der Quelle skizzierten Apparat gewinnt man 98% der theoretischen Ausbeute als ca. 96%ige Säure, und nur ca. 2% werden im Turm als 40° Säure aufgefangen: im Ganzen wird 3% mehr Ausbeute erzielt und ca. 1 kg Kohle pro 3,5 kg hochkonz. Säure erspart. Der Gehalt an N_2O_4 ist zwar etwas höher, übersteigt aber 1% nicht. Der Apparat eignet sich auch zur Darst. mindergrädiger Säure, die man durch einen ganz geringen Luftstrom aus dem Warmluftrohr von N_2O_4 befreien, also als rein weifses Destillat erhalten kann. (ZAng. 1893. 37—39. [Dez. 1892] London.) HEFELMANN.

F. Gladky, *Der Sauerstoff als zufällige Ursache der schlechten Qualität von Schmiedeeisen.* Während man im allgemeinen minimalen Beimengungen fremder Körper zum Eisen einen sehr grofsen Einfluſs auf die Beschaffenheit des Eisens zuschreibt, der durch die Erfahrungen der Praxis nicht immer bestätigt wird, hat man sehr häufig die Rolle übersehen, die der Sauerstoff auf die Eigenschaften des Eisens ausübt. Der Vf. nimmt an, dafs ähnliche Elemente wie z. B. As u. P in ähnlicher Weise auf das Eisen wirken und dafs auch der Sauerstoff ähnlich wirkt wie der Schwefel. S u. O wirken aber nicht als solche, sondern die fremden Beimengungen zum metallischen Eisen sind FeS und FeO, und es erklärt sich dadurch der schädliche Einfluſs geringer Mengen Schwefel u. Sauerstoff, da sie beträchtlicheren Mengen Schwefeleisen u. Eisenoxydul entsprechen. Untersuchungen von uralischem Schweifseisen ergaben in der That einen Zusammenhang der schlechten Eigenschaften mit dem Sauerstoffgehalt. Letzterer ist aber nicht absolut entscheidend, sondern auch die Art, wie das Eisenoxydul im Eisen verteilt ist, ist von wesentlichem Einfluſs u. diese richtet sich nach der Bearbeitung. Neben Berücksichtigung dieses Umstandes ist auch häufig die Summe von S und O in Rechnung zu ziehen, da sich die schlechten Wirkungen derselben im Eisen summieren können. (Russisches Berg-Journal **2**. 72—81; BHZ. **52**. 31—34. 27/1.) BODLÄNDER.

E. H. Santier, *Neues Verfahren, um den im Eisen und im Stahl enthaltenen Schwefel zu entfernen.* Das Verf. besteht darin, durch Zusatz eines Gemisches von Chlorcalcium und Kalk den Schwefel als Schwefelcalcium abzuscheiden. Während Kalk allein nur langsam und unvollständig wirkt, erreicht man mit dem Gemisch in kurzer Zeit eine völlige Reinigung. Auf 1 t Roheisen braucht man ca. 11 kg Kalk und ebensoviel $CaCl_2$. Letzteres mufs in einem Ofen bei ca. 250° erst völlig entwässert werden. Soll gleichzeitig Silicium entfernt werden, so ersetzt man den gebrannten Kalk durch gelöschten. Soll auf diese Weise Stahl im Konverter gereinigt werden, so mufs eine sehr basische Schlacke gebildet werden. Man nimmt auf 1 t Stahl ca. 100 kg Kalk und 25 kg $CaCl_2$. Die Öfen werden durch das Chlorcalcium nicht angegriffen. Der Prozefs hat im Grofsbetriebe sehr gute Resultate ergeben. (EM. 7/10. 92.; Msc. [4.] **7**. 43—46.) MUHLERT.

Ch. Palgen, *Studie über die Fabrikation von Thomasstahl.* **F. Tordeur**, *Mitteilungen über die Stahlfabrikation nach dem Thomas-Gilchrist'schen Verfahren.*

Über diese beiden umfangreichen Arbeiten, die speziell den Thomasprozeſs, wie er in Luxenburg, Belgien u. Frankreich ausgeführt wird, beschreiben, bringt die Zeitschrift „Stahl und Eisen“ einen längeren Bericht, dem als theoretisch interessant hier nur die Angabe entnommen werden mag, daſs beim Gieſsen von Stahl eine Saigerung stattfindet, derart, daſs die leichteren, d. h. die unreineren Teile nach oben steigen u. die schweren, also reineren Teile sich unten sammeln. Demnach sind die zuerst gegossenen Blöcke die reinsten u. die letzten die unreinsten. Der Kohlenstoffgehalt schwankt nur wenig u. steigt am Schluſs des Gusses etwas, der Mangangehalt ist im ersten, der Phosphorgehalt im letzten Block am höchsten. Dies wurde sowohl für Fluſsstahl, wie für Fluſseisen festgestellt. Bei demselben Block ist der Oberteil unreiner, als der Unterteil, der mittlere, welcher am längsten flüssig bleibt, am unreinsten. Auch von den Seiten nach der Mitte zu nehmen die Verunreinigungen zu. Die für die chemische Unters. und für die Zerreiſsversuche bestimmten Probestücke müssen deshalb der Mitte des Blockes entnommen werden. (St. **13**. 101—11.) Bodländer.

Edward Matthey, *Fernere Untersuchungen über die Metallurgie des Wismuts.* Zur Abscheidung des Arsens aus Wismut hatte der Vf. früher vorgeschlagen, das Metall mit metallischem Eisen unter einer Decke eines Fluſsmittels auf starke Rotglut zu erhitzen. Dabei bildet sich eine Verb. von Eisen mit Arsen, die als Schaum abgehoben werden kann; jedoch ist das Verfahren umständlich und bringt infolge von Verflüchtigung von Wismut Verluste mit sich. Besser läſst sich das Arsen abscheiden, wenn man das Wismut ohne Decke schmilzt und nur schwach erwärmt. Bei 395° beginnt dann Arsenik als arsenige Säure zu entweichen u. bei 513° ist alles Arsenik aus dem Wismut verschwunden. Diese Methode ist weit einfacher als die ältere u. Verluste von Wismut sind dabei ausgeschlossen; es wurden danach bisher 10—12 Tonnen arsenhaltigen Wismuts gereinigt.

Zur Abscheidung des Antimons aus dem Wismut erhitzte man bisher das Metall mit Wismutoxyd bei starker Rotglut, eine Methode, die zeitraubend ist und Verluste von Wismut mit sich führt. Der Vf. fand, daſs bei mäſsigem Erwärmen von geschmolzenem Wismut mit 0,8% Antimon sich auf demselben eine ölige Schicht abschied, die hauptsächlich aus Sb_2O_3 bestand. Die Abscheidung des Sb_2O_3 beginnt bei 350° und durch längeres Erwärmen auf diese Temperatur und darauf auf 458° u. Abheben der beim Erstarren glasigen Masse gelingt es, das Metall ganz frei von Antimon u. von Arsen zu erhalten. (RS. [6/1.*]; ChN. **67**. 63—64. 10/2.) Bodl.

Ch. Butters und **John Edward Clennell**, *Chemische Untersuchung des Cyankaliumprozesses für die Extraktion des Goldes.* Die Extraktion des Goldes durch Cyankalium beruht auf der Umsetzung:

$$2Au + 4KCy + O = 2KAuCy_2 + 2KOH.$$

In der Praxis wird eine den theoretischen Betrag weit übersteigende Menge Cyankalium (ca. 40 Teile) zur Extraktion verbraucht, was seinen Grund einmal in der Zersetzbarkeit von Cyankaliumlsg. hat, dann in dem Gehalt der Erze an Eisensalzen, welche zur Bildung von Blutlaugensalz und Berlinerblau Veranlassung geben. Die Erze müssen daher durch Waschen mit Natronlauge oder Kalkwasser erst vorbereitet werden. Zur Extraktion dient eine 6%ige KCy-Lsg. Zuweilen schlägt sich Gold aus der Lsg. nieder, entweder aus Mangel an Luft, oder weil dieselbe sauer wird. Das Ausfällen des Goldes geschieht mittels Zinkspänen. Es dürften dabei elektrische Prozesse mitspielen und folgende Umsetzungen stattfinden:

$$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$$
$$Zn(OH)_2 + KCy = K_2ZnCy_4 + 2KOH,$$

neben der normalen Rk.:

$$2KAuCy_2 + Zn = K_2ZnCy_4 + Au.$$

Eine andere Methode besteht darin, mit Na-Amalgam die Goldlsg. zu fällen, wobei man den Vorteil hat, alles Cyan als Cyannatrium wieder zu gewinnen. Der nach erster Methode erhaltene Zinkschlamm wird mit Sand oder einer Mischung von Sulfat und Flufsspat geschmolzen, wobei ein grofser Teil des Zn verbrennt. Der Rückstand wird mit Blei niedergeschmolzen. (EM. Okt. 1892; Msc. [4.] **7**. 47—53.)
MUHLERT.

J. Mathëus, *Über die Gewinnung von Spiritus aus Torf.* Die Verf. der Darst. von A. aus Holz, wie sie von BRACONNOT und FLECHSIG, MELSENS, BACHOT und MACHARD, HESSE u. a. seit Anfang der 50ger Jahre vorgeschlagen worden sind, haben bisher keinen praktischen Erfolg erzielt. Um aus der Cellulose des Holzes gärungsfähigen Zucker zu gewinnen, behandelte man entweder das gemahlene Holz bei niederer Temperatur mit konz. H_2SO_4 oder bei höherer Temperatur (150°) unter Druck mit 2—10%iger H_2SO_4, neutralisierte die saure Fl. mit $CaCO_3$ und liefs den entstandenen Zucker vergären. Ein weit günstigeres Ausgangsmaterial als Holz soll nach einem DRP. KAPESSER's vom 14/11. 91. *Torf* sein. Torf braucht nicht mechanisch zerkleinert zu werden; er bildet vielmehr eine lockere, vom W. völlig durchdrungene M., die nur des Zusatzes der Säure bedarf, um sofort gekocht werden zu können. Ferner läfst sich Torf durch fünfstündige Kochung bei 110—120° u. einem Drucke von ca. 2 Atmosphären vollständig verzuckern. Endlich ist Torf bei Verarbeitung in der Nähe des Moores ein sehr billiges Ausgangsmaterial, da 100 kg trocken gedachter Torf im Kochgefäfse nur ca. 30 Pfg. kosten.

Spiritusgewinnung aus Torf. Der Torf wird in den Kocher gebracht und mit so viel H_2SO_4 von 30—35° Bé. nach und nach übergossen, dafs die Masse 2,5% H_2SO_4 enthält. Wenn der Kocher gefüllt ist, heizt man zunächst mit Dampfschlangen bis auf 100° an und kocht darauf bei 115—120° 4—5 Stunden lang. Der Gang der Verzuckerung kann auf analytischem Wege leicht kontrolliert werden. Nach Beendigung des Kochens wird der Kocher durch Ausblasen entleert und kann sofort frisch beschickt werden. Brühe und Rückstand werden durch Filterpressen getrennt, die Brühe darauf bis zu $^1/_3$ konz., mit Kalkmilch und Kreide neutralisiert und nach Abkühlung auf 25° mit Hefe vergoren. Nach beendeter Gärung wird der A. wie üblich abdestilliert. — 100 kg trocken gedachter Torf nehmen 0,75 cbm Raum ein. Die filtrierte Kochbrühe bildet eine dunkelbernsteingelbe Fl. von angenehmem Geruche; der Rückstand eine braune, leicht zerreibliche M. Aus 200 g trockenem Torf erhielt Vf. bei einem Laboratoriumsversuche 12,5 ccm absol. A. — Während 500 kg beste Kartoffeln mit 20% Stärke nach A. WILFERT bei ausgezeichnetem Betriebe 60—61 l absol. A. liefern, würden 500 kg trocken gedachter Torf 31—31,5 l absol. A. ergeben. Vf. zieht aus seinem Vers. den Schlufs, dafs Torf das geeignetste Material zur Darst. von Spiritus aus Cellulose bietet, und dafs Torf der Kartoffel Konkurrenz zu machen berufen scheint. (KAPESSER geht neuerdings mit dem Plane um, die bisher unverwertbare, ja höchst lästige Ablauge der Sulfitcellulosefabrikation zusammen mit Torf auf Spiritus zu verarbeiten. D. Ref.) (D. **287**. 91—92. Waldhof-Mannh.)
HEFELM.

C. Schmitt, *Die Weine des Herzoglich Nassauischen Kabinetskellers.* Die Unterss. von 52 edlen u. höchstedlen Weinen aus den Jahren 1706—1880 führen den Vf. zu einer Reihe von Thesen, welche in einem ausführlichen Referate (**92**. II. 1009) schon wiedergegeben sind. (Weinbau **10**. 455; VNa. **7**. 312—14. Wiesbaden.)
PROSK.

E. Mach, *Universalklärpulver.* Dieses für die Weinklärung von SCHOMBURG & Co. in Tetschen a/E. in den Handel gebrachte Pulver hat folgende Zus.:

47,57% wasserfreier Alaun	15,92% Rohrzucker
2,27% sonstige Mineralstoffe	15,96% Wasser.
13,96% Hühnereiweifs	

(Allg. Weinz. 1892. 336; VNa. **7**. 315.)
PROSKAUER.

Tommaso Chiaromonte, *Analyse von Weinen der italienischen Provinzen Foggia, Bari und Lecce.* Vf. teilt in sehr zahlreichen Tabellen die Analysen der betreffenden Weine mit. (Staz. **23**. 449—507. November 1892.) SACHSSE.

H. Will, *Notiz, betreffend den Nachweis von wilden Hefearten in Brauereihefen und Jungbieren, sowie das Vorkommen von Saccharomyces apiculatus in denselben.* HANSEN (**92**. I. 352) hat als Mittel, um zu erfahren, ob wilde Hefen in einer Stellhefe sich befinden oder nicht, eine Lsg. von 10% Saccharose mit 4% Weinsäure empfohlen. Vf. hält nach vorläufigen Verss. die Methode für eine sichere Resultate liefernde. Die Untersuchungszeit wird durch das Weinsäureverfahren abgekürzt. Die Behandlung von Hefen und Absätzen aus Jungbieren mit Weinsteinsäure giebt bezüglich des Nachweises von Sacch. apiculatus scharfe Resultate. Vf. bespricht den Nachweis dieses Mikroorganismus in einer Reinzuchthefe, im Hefeabsatze eines kranken Bieres, ferner in einer in Selbstgärung befindlichen Weifsbierwürze u. in einer Braunbierwürze. Der Apiculatus kann aus der Form seiner Zellen nur dann mit Sicherheit erkannt werden, wenn letztere die typische Citronenform besitzen. Im Ganzen ist der Sacch. apiculatus nur selten bis jetzt in Brauereihefen und Bieren beobachtet worden. Daher war Vf. überrascht, als in 57% der in 10%iger Saccharoselsg. mit 4% Weinsäurezusatz untersuchten Betriebshefen u. Jungbieren der Apiculatus nachgewiesen werden konnte. Meist hatte sich derselbe schon nach 48 Stunden in der ihm zusagenden Zuckerlsg. in typischer Form entwickelt. Es ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, dafs der Apiculatus auch einen Einfluſs auf den Geschmack des Bieres ausübt. Er verlangsamt nach den Unterss. HANSEN's die Vermehrung der Kulturhefe ziemlich stark; im Lagerfafs bleibt er unthätig. Möglicherweise verhält er sich den verschiedenen untergärigen Hefearten gegenüber auch verschieden. (ZBr. **16**. 29—30. 27/1. Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

Otto Reinke, *Maltosegehalt und Vergärbarkeit von Malzwürzen und Maischen.* Ein bei 65° R. in der Luft gedarrtes Malz hat bei guter Qualität 5% W. u. 73,15% Extrakt. Die durch Kupferreduktion bestimmte und berechnete Maltosemenge zeigt 70% Maltose im Extrakte; die durch Inversion und Cu-Reduktion bestimmte Gesamtdextrosemenge ergiebt nach Abzug der Maltose 17% Dextrin im Extrakte. Diese Summe von 70 + 17 = 87% resultiert im Durchschnitte bei allen Malzen, bei sehr licht abgedarrten Malzen steigt der Maltosegehalt um 5%, der Dextringehalt aber fällt um 5%, bei sehr hoch abgedarrten Malzen fällt der Maltosegehalt um ca. 7%, der Dextringehalt steigt um 7% im Extrakt. Bei Verss. mit hochvergärenden Hefen bei 24° R. sind ca. 90% der obigen Maltosemengen vergärbar. Es vergären also nur 63% des Extrakts, denn durch andere Bestandteile der Würze wird auch noch Cu reduziert, schliefslich fallen in die Berechnung auch noch Fehler, bedingt durch die gleichfalls Cu-reduzierenden Maltodextrine.

Hiernach ergiebt sich nun für das Malz berechnet: W. 5%. Maltose 51,21% (vergärbarer Zucker 46,089%). Dextrin 12,44%. Auch bei Prefshefenmaischen gilt dasselbe bezüglich des Verhaltens der Maltose zum Dextrin. Da jedoch die Maischen nicht über 52° R. erhitzt werden, so kann im Laufe der Gärung die noch vorhandene Diastase Dextrin in Maltose umwandeln, es wird demnach unter Umständen noch der Maltosegehalt auf 60% (auf Malz berechnet) erhöht, der Dextringehalt dementsprechend erniedrigt (= 4,5% im Malze). Auch bei Brennereimaischen (mit Kartoffeln und Mais) kann man die gleichen Berechnungen zu Grunde legen, obgleich der Quotient für Maltose + Dextrin niedriger ist. Rechnet man die vergärbare Maltose (= 90% der durch Analyse bestimmten Menge) in Dextrose um, addiert hierzu die der Hälfte des Dextrins entsprechende Dextrosemenge und multipliziert die Summe mit 64,64 (110 Teile Dextrose geben theoretisch 64,64 Literprozente A.), so erhält man die aus der Maische zu erreichende Alkoholmenge. Im allgemeinen

wird man dieselbe Zahl erhalten, wenn man die Saccharometeranzeige der Maische mit 0,49 multipliziert. (ZSp. **16**. 18. 18/1.) SACHSSE.

G. H. Morris und **J. G. Wells**, *Unterbrochene Gärung.* (WBr. **9**. 857. 61. 22/7. 909; 11. 5/8. 936—37. 12/8.; ZBr. **15**. 395—96. 21/10.; 403—4. 28/10.; 411—13. 4/11.; 419—22. 11/11.; 437—40. 25/11. — C. **92**. II. 222.) SACHSSE.

Hummel, *Über die Beständigkeit der Farben.* I. Die Beständigkeit der Farben ist im allgemeinen am gröfsten auf Wolle, am geringsten auf Baumwolle. Seide steht in der Mitte. Unter den *älteren, direkt ziehenden Farben* sind auf Wolle lichtecht nur Preufsisch Blau und Indigo; Curcuma, Orseille, Cachou und Indigkarmin sind unecht. Unter den *beizenziehenden* geben mit allen Beizen echte Färbungen der Krapp, die Kochenille und die Scharlachbeere. Camwood, Brasilienholz, Gelbholz geben mit allen Beizen unechte Nüancen. Wau, Quercitron, Flavin und Gelbbeeren geben mit Chrom, Kupfer und Eisen beständige, mit Thonerde und Zinn sehr unechte Nüancen. Auf *Seide* zeigen die natürlichen Farben ziemlich dasselbe Verhalten. Auf *Baumwolle* sind fast alle natürlichen Farben sehr unecht, ausgenommen der Krapp, besonders wenn er mit Türkischrotöl fixiert ist. Echt auf Baumwolle sind auch Preufsisch Blau, Manganbister, Bleichromat.

Vf. geht dann zu den *künstlichen Farbstoffen* über, und zwar zunächst zu den *beizenziehenden Wollfarbstoffen.* Sehr echte Gelbs sind Alizaringelb R und GGW, ziemlich echt sind auch Galloflavin und Alizaringelb A und C. Unter den Rots zeichnen sich durch Echtheit aus das Alizarin und seine Derivate, ebenso die neuen Alizarinbordeaux. Weniger echt sind Purpurin und Alizarinmarron. Alizarinblau, Alizarincyanin, Alizarinindigblau, Alizaringrün und Ceruleïn sind sehr echt, und ebenso die Nitrosofarbstoffe. Sehr vergänglich sind Gallamin und Gallocyanin. Ebenso wie für Wolle giebt es für *Seide* und *Baumwolle* eine grofse Reihe echter, künstlicher Farbstoffe, und ist die frühere Meinung, dafs dieselben den natürlichen an Echtheit nachstehen, durchaus irrig.

Die Echtheit des Farbstoffs hängt aber zum grofsen Teil auch von der Wahl der richtigen Beize ab. Eine sehr gute Beize ist im allgemeinen chromsaures Kali, im einzelnen mufs natürlich eine sorgfältige Prüfung die Wahl des dem gegebenen Farbstoff angemessensten Mordandts bestimmen. (Journ. of the Soc. of Arts **39**. 535; Msc. [4.] **7**. 20—26.) MUHLERT.

Hummel, *Über die Beständigkeit der Farben.* (Schlufs.) Die basischen, *direkt ziehenden* Farbstoffe sind im allgemeinen auf keiner Faser echt, einigermafsen brauchbar sind auf Seide Magdalarot und auf Baumwolle Paraphenylenblau, Cinereïn, Meldolablau, Azingrün. Von den sauren, *direkt ziehenden* Farbstoffen giebt es eine grofse Reihe sehr echter. Unter den Rots, z. B. Biebricher Scharlach, Brillantcroceïn u. s. w. Unter den Oranges und Gelbs auf Wolle: Croceïnorange, Aurantia Krystallorange, Tartrazin, Walkgelb, Palatinorange; auf Seide: Diphenylaminorange, Brillantgelb, Metanilgelb, Curcumin S. Tartrazin, Aurantia, Krystallgelb sind dagegen merkwürdigerweise auf Seide sehr unecht. Die sauren Grüns und Blaus sind sehr unecht, ausgenommen etwa Patentblau. Unter den Schwarzs und Violetts sind einigermafsen echt Naphtolschwarz, Naphtylaminschwarz, Resorcinbraun, Solidbraun. — Die Farbstoffe der Kongogruppe sind wenig echt, ausgenommen Diaminrot auf Seide und Wolle, Brillantkongo G und R, Kongo GR auf Wolle, Diaminscharlach, Deltapurpurin 5B, Brillantkongo R auf Seide. Echter sind die Gelbs und Oranges in dieser Gruppe, so auf Baumwolle Mikadoorange 4Pt, R, G, Hessisch Gelb, Curcumin S, auf Wolle Kongoorange, Benzoorange, Chrysophenin G, Chrysamin R, Brillantgelb, auf Seide Kongoorange R, Chrysophenin G, Diamingelb N, Brillantgelb, Curcumin N, Benzoorange, Hessisch Gelb, Chrysamin R und G, Creosotingelb R und G, Baumwollgelb

G, Carbazolgelb. Unter den Blaus und Violetts der Kongogruppe sind nur einigermafsen echt: auf Wolle Diaminviolett N, auf Seide Sulfoazurin, Benzoblauschwarz, Direktgrau. Auf Baumwolle sind die sämtlichen Farbstoffe der Kongogruppe wenig lichtecht. — Unter den wenigen *auf der Faser erzeugten Farbstoffen* zeichnet sich das Anilinschwarz durch seine grofse Lichtechtheit aus.

Was die Beziehung zwischen Konstitution und Lichtechtheit anlangt, so finden wir, dafs z. B. die Farbstoffe der Rosanilingruppe wenig lichtecht sind, diejenigen der Alizaringruppe dagegen im allgemeinen sehr lichtecht. Die Tetrazofarbstoffe sind meist echter als die gewöhnlichen Azofarbstoffe. Über den Einfluſs der Beizen auf die Echtheit lassen sich keine scharfe Regeln aufstellen, viele Farben jedoch gewinnen an Echtheit durch eine Kupfervitriolbeize, verlieren dagegen durch dieselbe an Lebhaftigkeit. Vielleicht beruht die Wirkung desselben darauf, dafs es die chemisch besonders wirksamen Lichtstrahlen absorbiert. Dieselbe Voraussetzung liegt der vorgeschlagenen Anwendung des schwefels. Chinins zu Grunde.

Weiter kommt der *Einfluſs der Walke* in Betracht. Walkecht sind diejenigen Farbstoffe, deren auf der Faser erzeugten Lacke durch Seife nicht verändert oder gelöst werden. Die Fuchsine, die Azoscharlache, die Nitroso- und einige basische Farbstoffe färben ab, ausgenommen Viktoriablau und Nachtblau. Walkecht sind die Eosine: Cyanosin, Phloxin, Rose bengale, ferner Orseille und Indigo, und auf Wolle die Farbstoffe der Kongogruppe. Die Nüance verändert sich bei Kochenillescharlach, Orseille und Curcuma.

Laugenecht sind im allgemeinen die beizenziehenden Farbstoffe, die substantiven Baumwollfarbstoffe und die Eosine, unecht sind sämtliche Sulfosäuren.

Gegen schweflige Säure beständig sind viele indirekte und saure Farbstoffe. Sehr empfindlich ist das gewöhnliche Anilinschwarz, wenn es nicht einer besonderen Nachoxydation unterworfen ist.

Säurebeständig sind im allgemeinen die beizenziehenden und die aus saurer Lsg. ausgefärbten Farbstoffe, sehr empfindlich sind die basischen und besonders die Kongofarbstoffe.

Den Übelstand des *Abrufsens* zeigte besonders der Indigo (Küpenblau), Malachitgrün, Viktoriablau und im allgemeinen die basischen Farbstoffe, nicht dagegen die sauren Farbstoffe und die Eosine. Vielfach hat auch Mangel an Beize oder hartes Wasser Schuld an diesem Fehler. (Journ. Soc. of Arts **39**. 535; Msc. [4.] **7**. 109—124.)

MUHLERT.

Nicolai Pharmakowski, *Über den Teer der Zitterpalme (Populus tremula)*. Der Teer der Pop. trem. stellt bei 20° eine dunkle Masse von scharfem Geruch und saurer Rk. dar. Bei 15° Sirupkonsistenz, D. 17°. 0,956. Acidität 1 kg = 21 g H_2SO_4, resp. etwa 30 g K_2CO_3. Beim Destillieren ging bis 360° eine gelbliche, stark saure Fl. über, am reichhaltigsten bei 210—260°; Dest. über 360° ergiebt eine dunkle, rasch erstarrende Masse. Vf. findet in den ersten Anteilen Propions., Butters., Valerians., Ameisens., Benzoës. (0,5% im Teer), deren Anwesenheit von dem in der Rinde der Pop. trem. enthaltenen *Populin* oder *Benzoylsalicin*, $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7$, herzuleiten; ferner Phenole in der Menge von 17%, sowie Pyrrole. Einen an den Wänden der die Destillate enthaltenden Kolben sich absetzenden roten Körper hält Vf. für *Pyrrolrot*, doch löste sich derselbe in k. A. und etwas in Ä. Die Fraktion über 360° gab bei nochmaliger Dest. ein dunkelndes, stark fluoreszierendes Öl, aus dem sich Krystalle von Paraffin abschieden, dessen Menge im Teer Vf. auf mindestens 2% schätzt. (Ż. [1.] **24**. 423—39. 7/5.* [Februar] 92. Moskau. Techn. Univ.-Lab.) WIHTOL.

W. J. Kinney, W. H. Wenger und **F. P. Dunnington**, *Analyse von Waschpulver*. Vier Proben Waschpulver erwiesen sich als Gemenge von harzfreier Fettseife mit Soda. Neben Seife gebraucht, können diese Waschpulver nützlich sein, um das

W. weich zu machen, für sich an Stelle von Seife verwandt, verderben die Gewebe aus Wolle, Leinen oder Baumwolle. Besser als Soda eignet sich Borax als Waschpulver, weil es das Wasser weich macht, gut wäscht und die Gewebe nicht angreift. (AmCh. **14**. 623—24. Dez. 1892. Univ. of Virginia.) BODLÄNDER.

Hubert L. Terry, *Kritische Bemerkungen über die chemische Technologie des Kautschuks.* (Vgl. **89**. I. 686.) Um dem Mangel an *Kautschuk* abzuhelfen, der eintreten könnte, wenn die brasilianischen Waldungen von Hevea Brasiliensis erschöpft würden, sind Anpflanzungen davon in Ostafrika und im Charduarwalde in Oberindien gemacht worden, die ergeben haben, dafs sich die Pflanze dort akklimatisiert. Doch ist darauf zu achten, dafs die klimatischen Verhältnisse der neuen Pflanzungen möglichst genau denen des Heimatlandes gleich sind, weil selbst in Brasilien dieselbe Pflanze Kautschuk von sehr verschiedenem Werte je nach den Boden- und Klimaverhältnissen des Standortes giebt. Die im Kongobecken von STANLEY gefundenen Waldungen von Kautschukpflanzen haben bisher noch keinen dem brasilianischen gleichwertigen Kautschuk geliefert. Eine nicht koagulierte Milch von Hevea Brasiliensis aus Para enthielt 31,9% Kautschuk, 1,5% Harz, 0,5% Eiweifs u. 66,1% W. Milch von Ficus Vogelii von der Lagosküste enthielt 21—30% Kautschuk und auf 100 Teile wasserfreien Kautschuk 31—33% Harz; eine Gallone der Milch lieferte 2 Pfd. bis 2 Pfd. 13½ Unzen (engl.) Kautschuk. Die Flaschen enthielten viel CO_2, und der flüssige Inhalt reagierte stark sauer. Der grofse Harzgehalt der Milch von der Lagosküste bewirkte, dafs das daraus erhaltene Prod. nicht gut war. Auch wenn es durch rationellere Einsammlung der Milch gelingt, das Harz davon fernzuhalten, bleibt doch ein Unterschied in der Beschaffenheit des reinen Kautschuks zu Gunsten des brasilianischen bestehen.

Die Rolle der Chemie in der Kautschukindustrie ist noch eine sehr beschränkte. Namentlich oft hat der Chemiker den Nachweis zu führen, ob Kupfer oder Fett zugegen ist, aber diese Feststellungen haben nur geringen Wert, da ein chemisches Merkmal für die Güte eines Kautschuks noch nicht aufgefunden ist. Der Vf. bespricht die Arbeiten von THOMSON (**90**. II. 935), THOMSON und LEWIS (**91**. II. 867), GLADSTONE u. HIBBERT (**89**. II. 189. 370), HEINZERLING (**92**. II. 762), HENRIQUES (**92**. II. 999) u. a. Chromsalze sind ohne verderblichen Einfluſs auf Kautschuk. Durch HNO_3 wird Kautschuk sehr schnell schon in äufserst verdünnten Lagg. verdorben. Durch die Einw. von verd. HNO_3 auf Kautschuk wurde ein gelbes sprödes Pulver mit 50,50% C, 6,13% H, 37,94% O und 5,43% N erhalten, welches explosiv ist und aus einem Gemisch einer oxydierten mit einer nitrierten Substanz zu bestehen scheint.

Die Verwendung von CS_2 bei der Vulkanisierung von Kautschuk unterliegt sehr erheblichen hygienischen Bedenken. Dem Vf. ist es gelungen, für den CS_2 einen unschädlichen Ersatz einzuführen, der auch den Vorzug besitzt, minder feuergefährlich zu sein als CS_2. Dieser Körper ist ein aromatischer KW-stoff, über dessen Natur der Vf. näheres noch nicht aussagen will. Chlorschwefel und Naphta sind für die Gesundheit der Arbeiter minder gefährlich als CS_2, weil die Ggw. gröfserer Mengen derselben in der Atmungsluft sich durch warnende Symptome schnell verrät.

Die verbreitete Ansicht, dafs von dem im *vulkanisierten Kautschuk* enthaltenen Schwefel 3% chemisch gebunden seien, ist irrig, da es dem Vf. gelang, vulkanisierten Kautschuk durch wiederholtes Kochen mit Ätzkali seines Schwefels bis auf 0,6% zu berauben, ohne die Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks zu verändern. Nach vierstündigem Eintauchen in geschmolzenen, auf 135° erwärmten Schwefel hatte der Kautschuk 3% S aufgenommen, ohne vulkanisiert zu werden. Durch fünfstündigen Aufenthalt in dem Schwefelbad wurde er vulkanisiert und enthielt dann 5,5% S. Wiewohl nur eine geringe Menge S gebunden zu werden braucht, um Kautschuk zu

vulkanisieren, muſs ein Überschuſs freien Schwefels in dem Kautschuk enthalten sein, damit die kleine Menge S chemisch gebunden wird. Aus Lgg. von Polysulfiden nimmt Kautschuk allerdings S auf, wird dadurch aber nicht vulkanisiert u. „GIRARD's Prozeſs", der darauf beruhen soll und vielfach in Lehrbüchern beschrieben wird, ist in der Praxis unausführbar. Sulfide vulkanisieren Kautschuk niemals durch ihren chemisch gebundenen, sondern nur durch mechanisch beigemengten amorphen Schwefel.

Der Vf. glaubt nicht, daſs bei der von FAWSITT (92. II. 143) vorgeschlagenen Vulkanisierung mit Hilfe von Metalljodiden ein Ersatz von Wasserstoff des Kautschuks durch Jod stattfindet, sondern daſs der dabei gegenwärtige Schwefel die Vulkanisierung bewirkt. Bei der Einw. von Chlorschwefel ist nur Chlor das vulkanisierende Agens, und der Schwefel wirkt nur dadurch, daſs er die Einw. des Chlors abschwächt. Bei der Vulkanisierung auf kaltem Wege wirkt CS_2 nur als Lösungsmittel für den Kautschuk und kann durch den vom Vf. erfundenen Ersatz, der bei der Reinigung von Rohbenzol erhalten wird (s. o.), vertreten werden. Die Wiedergewinnung von Kautschuk aus altem, vulkanisiertem Kautschuk und aus Abfällen unterliegt der Schwierigkeit, daſs der gröſsere Teil des Abfalls kein reiner vulkanisierter Kautschuk ist, sondern aus Surrogaten besteht.

Eine gröſsere Gefahr als für das Erliegen der Zufuhren von Kautschuk besteht für die *Guttapercha*. Die Isonandra gutta, aus der Guttapercha gewonnen wird, kommt nur im Malayischen Archipel vor, und bei der Gewinnung wird die ganze Pflanze zerstört. Der Vf. zweifelt, daſs sich die von JUNGFLEISCH angegebene schonendere Gewinnung von Guttapercha aus den Blättern der Isonandra gutta durch Kochen mit Lösungsmitteln im gröſseren Maſsstabe wird durchführen lassen. Das Ausbleiben der Guttaperchazufuhren würde aber für die Elektrotechnik, in der die Guttapercha als Isoliermaterial benutzt wird, keinen zu groſsen Übelstand herbeiführen, da schon jetzt vielfach an Stelle der Guttapercha Kautschuk für Isolierung verwendet wird und anzunehmen ist, daſs die organische Chemie bessere Isoliermittel synthetisch zu gewinnen lehren wird. Auch ist es möglich, daſs die in Südamerika wachsende Mimucops Balata ein Ersatzmittel für Guttapercha liefern kann. Die Menge der Harze in Guttapercha variiert von 30—55%; dieselben müssen im Gegensatz zum Kautschuk als wesentlicher Bestandteil der Guttapercha aufgefaſst werden. — Der Hauptunterschied der Guttapercha vom Kautschuk besteht darin, daſs erstere durch h. W. erweicht wird, letzteres nicht. (JSI. **11**. 970—74. Liverpool. Section. [7/12.* 92.].)

BODLÄNDER.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung gelber Baumwollfarbstoffe aus Dehydrothio-p-toluidin und dessen Homologen.* Die Sulfosäuren des Dehydrothio-p-toluidins und seiner Homologen, deren Natronsalze ungefärbt sind u. sich auf der Pflanzenfaser nicht fixieren lassen, liefern bei der Einw. von unterchlorigsauren Salzen oder anderen alkal. Oxydationsmitteln sehr brauchbare gelbe Farbstoffe, welche sich durch ihre Echtheit gegen Alkalien; Säuren, Chlor und den Einfluſs des Lichtes auszeichnen. Die neuen Produkte gehören wahrscheinlich in die Klasse der Azo-, bezw. Azoxyfarbstoffe. Die Oxydation erfolgt in der Kälte in soda-alkal. Lsg. mit unterchlorig- und unterbromigsauren Salzen oder mit Ferricyankalium innerhalb 24 Stunden; auch durch Kochen mit Bleisuperoxyd in ätzalkal. Lsg. gelingt die Umwandlung. (Pbl. **14**. 7. DRP. 65402. 3/9. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von hydroxylreichen Farbstoffen der Alizarinreihe.* An Stelle von Alizarin kann in den Verf. des Patentes Nr. 64418 auch das Anthrachinon selbst durch Behandlung mit Schwefelsäureanhydrid in einen Farbstoff der Alizarinbordeauxgruppe übergeführt werden.

Auch hier entsteht zunächst ein beizenfärbender Schwefelsäureäther als Zwischenprod., aus welchem durch Kochen mit verd. Säuren, bezw. durch direktes Erhitzen mit Säure der Farbstoff selbst abgeschieden wird. Derselbe ist identisch mit dem in der Patentschrift Nr. 64 418 beschriebenen, aus Alizarin, bezw. Alizarinbordeaux erhaltenen Produkt. (Pbl. **13**. 1035. DRP. 65 182. 8/11. 90. — I. Zus.-Pat. zu 64 418. 5/10. 90.; C. **92**. II. 1087.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines hydroxylreichen Farbstoffes der Alizarinreihe.* Das Anthrachryson läfst sich durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid nach dem Verf. des Patentes Nr. 64 418 in einen Farbstoff mit den Eigenschaften eines Alizarincyanins überführen. Derselbe löst sich in konz. Schwefelsäure blaurot mit zinnoberroter Fluoreszenz, in Alkali mit blauer Farbe und giebt mit Bariumsalzen einen blauschwarzen unl. Lack. Der Farbstoff ist identisch mit dem aus Alizarinbordeaux erhaltenen Hexaoxyanthrachinon des Hauptpatentes. Der Verlauf der Reaktion ist ganz analog dem im Hauptpatent für andere Anthrachinonderivate beschriebenen. (Pbl. **13**. 1035. DRP. 65 375. 23/5. 91. — II. Zus.-Pat. zu 64 418. 5/10. 90.; C. **92**. II. 1087. u. I. Zus.-Pat. zu 65 182; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines Schwefelsäureäthers des Hexaoxyanthrachinons.* In dem Verf. des Patentes Nr. 65 375 kann man an Stelle des Anthrachrysons direkt das aus symmetrischer Dioxybenzoësäure und konz. Schwefelsäure erhaltene Reaktionsgemisch zur Anwendung bringen, oder man kann die Dioxybenzoësäure selbst direkt in die zwanzigfache Menge rauchende Schwefelsäure eintragen. Dabei bildet sich zunächst Anthrachryson; welches dann weiter in das Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64 418 übergeht. (Pbl. **13**. 1035. DRP. 65 453. 22/10. 91. — III. Zus.-Pat. zu 64 418. 5/10. 90.; C. **92**. II. 1087. und II. Zus.-Pat. zu 65 375; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Trisazofarbstoffen.* Nach den Angaben des Hauptpatentes und seiner Zusätze lassen sich die aus 1 Mol. Tetrazoverb. mit 1 Mol. Salicylsäure, bezw. Oxytoluylsäure u. 1 Mol. α-Naphtylamin entstehenden gemischten Disazofarbstoffe weiter diazotieren und mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- u. Carbonsäuren zu wertvollen Farbstoffen vereinigen.

Wendet man in diesem Verf. als dritte Komponente die 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure an, so erhält man Farbstoffe, welche auf Baumwolle beim Färben in alkal. Bade durchweg grüne Nuancen erzeugen und durch ihre grofse Alkali- und Lichtechtheit ausgezeichnet sind.

Das Verf. zu ihrer Herstellung entspricht demjenigen des Hauptpatentes. (Pbl. **14**. 7. DRP. 65 480. 15/2. 91. — III. Zus.-Pat. zu 57 331. 13/7. 90.; C. **91**. II. 512. und II. Zus.-Pat. zu 61 950; C. **92**. II. 279.)

K. Öhler, Offenbach a. M., *Darstellung brauner basischer Disazofarbstoffe aus m-Phenylendiamin.* In der im Hauptpatente beschriebenen Kombination von 2 Mol. p-Diazoacetanilid mit 1 Mol. m-Phenylendiamin läfst sich 1 Mol. p-Diazoacetanilid durch 1 Mol. der Diazoverb. folgender Amine ersetzen: Anilin, o- und p-Toluidin und Xylidin. Werden die so entstandenen Kombinationsprodukte mit Salzsäure von 20° B. $1^1/_2$ Stunden auf 95—100° erhitzt, so bilden sich braune Farbstoffe, welche sich ebenso wie die im Hauptpatent beschriebenen hauptsächlich zum Färben von Leder und Jute eignen. (Pbl. **14**. 7. DRP. 65 515. 1/3. 92. — Zus.-Pat. zu 57 429. 30/11. 90.; C. **91**. II. 575.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Sulfosäuren der stickstoffhaltigen Alizarinfarbstoffe des Patentes Nr. 62 019.* Durch Einw. von sulfierenden Mitteln auf die Farbstoffe des Hauptpatentes lassen sich diese glatt in Sulfosäuren überführen, welche gebeizte Wolle in bedeutend lebhafteren und klareren Tönen anfärben als die nicht sulfurierten Farbstoffe; auch sind dieselben gegen das Walken äufserst widerstandsfähig.

Die Sulfurierung geschieht am besten mittels der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von ca. 20% Anhydridgehalt bei Temperaturen von 90—150°. (Pbl. **14**. 7. DRP. 65 569. 13/12. 90. — II. Zus.-Pat. zu 62 019. 14/9. 90.; C. **92**. II. 343. und I. Zus.-Pat. zu 64 876; C. **93**. I. 240.)

Schlufs der Redaktion: den 28. Februar 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 12. 22. März.

Apparate.

A. Mitscherlich, *Über den Verbrennungspunkt.* Vf. beschrieb Verfahren und Apparat (B. **9**. 314) u. hat letzteren für die Verbrennung von Gasen so abgeändert, daſs die Verbrennungsprodd. vor jeder neuen Bestimmung entfernt werden können. Das Eintreten der Gasarten erfolgt am besten stoſsweise. Die Fehlerquellen bei den Temperaturbestimmungen veranlassen Abweichungen bis zu 4°, im Mittel meist über 1°. Der Entzündungspunkt von Wasserstoff mit Sauerstoff liegt bei 671° und ist bei Anwendung beliebig geformter Gefäſse unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten, wenn sie nur rein sind, unabhängig von der Bewegung der Gasarten, von Lichtwirkungen u. von langen Wärmewirkungen unter dem Verbrennungspunkt. (B. **26**. 160—64. 13/2. [21/1.].) WAGNER.

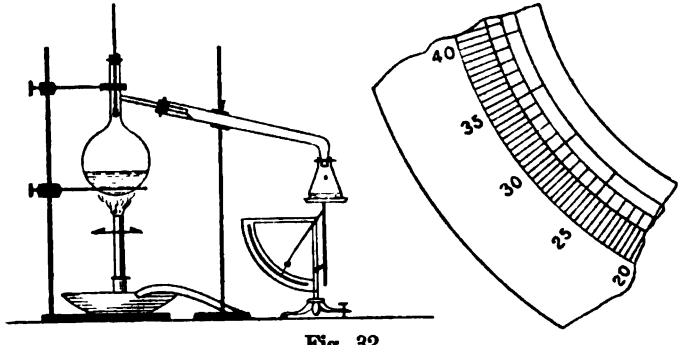


Fig. 32.

A. Tigerstedt, *Eine Vereinfachung bei der fraktionierten Destillation.* Will man bei orientierendem Fraktionieren nur das Mengenverhältnis der Fraktionen kennen lernen, nicht aber diese trennen, so kann man die Vorlage auf eine genaue Briefwage stellen und bei den verschiedenen Temperaturgraden die Gewichte des Destillates ablesen. DESAGA in Heidelberg liefert solche Wagen mit Ablesung bis auf 0,2—0,3 g. (B. **26**. 172. 13/2. [23/1.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

W. Reatz, *Kontinuierlich wirkender Saug- und Druckapparat.* Der Apparat (Fig. 33) besteht aus zwei ganz gleichen Zinkblechgefäſsen, die durch einen in Ösen gesteckten Eisenstab fest verbunden sind, welcher gleichzeitig den Träger der schaukelnden Wasserzufluſsröhre bildet. Die Heberröhren *a* und *d* sind einzeln in jedem Zinkgefäſs angebracht. Die kürzeren Schenkel derselben enden in einer gewissen Höhe über den Böden, während die längeren durch die Böden durchgehen. In jedem Gefäſse befindet sich eine Wasserzufluſsröhre *b*, bezw. *c*. Der obere Teil der Röhren ist etwas weiter als der untere, um die mit der Schaukelzufluſsröhre durch dünneren Draht verbundenen Schwimmer aufzunehmen und diesen als Stützpunkt zu dienen. — Die Ventile (Fig. 34 u. 35), die aus Glas- und Metallrohr bestehen, werden auf den oberen Böden der Gefäſse mittels Zinkblechstutzen angebracht, und zwar auf jedem derselben je ein Saug- und Druckventil. In Fig. 33 ist das Saugventil vorn,

das Druckventil hinten angebracht. Die Leitung der Druckluft, wie auch die Verb. mit den zu evakuierenden Gefäßen geschieht durch ein auf die Öffnung der zus. Ventile aufgelötetes Rohr (fehlt in Fig. 33) und einen Schlauch. Beide Gefäße haben ein Wasserstandsrohr mit gemeinschaftlicher Skala, deren eine Seite von oben nach unten, die andere von unten nach oben in Zentimeter geteilt ist.

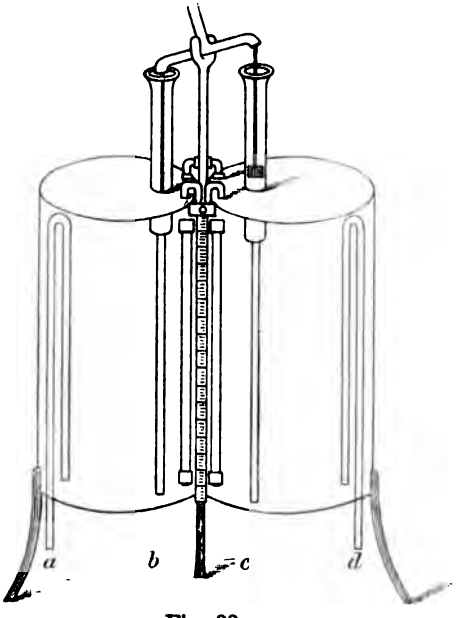


Fig. 33.

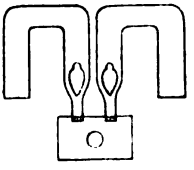


Fig. 34.

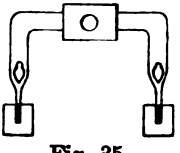


Fig. 35.

Das Saugen u. Drücken geschieht, indem man die auf der Schaukelzuflußröhre senkrecht aufsitzende Röhre durch einen Schlauch mit der Wasserleitung verbindet und alsdann das eine Ende der Zuflußröhre etwas neigt, damit das W. nach einem Gefäße, z. B. durch *b* (Fig. 33) fließt. Es verdrängt dann die Luft durch das Druckventil. Bald tritt ein Punkt ein, bei welchem das Heberrohr *a* in Thätigkeit tritt. Der Schwimmer veranlaßt die Schaukelzuflußröhre, sich nach rechts zu neigen und das W. fließt durch *c* ein, während die Luft wieder durch das Druckventil entweicht. Aus dem Gefäß links wird dabei Wasser abgesaugt durch *a* und Luft dringt durch das Saugventil nach etc. — Durch Verlängerung der Heberausflußröhre mittels Schläuchen wird die Saugwirkung erhöht und deshalb durch möglichst stärkeren Wasserzufluß der Luftdruck, eventuell bis zur Bedienung eines Lötrohrgebläses, vergrößert. (ZA. **31**. 669—71. Darmstadt. Firma: FW. Nöllner.) Hefelmann.

A. Keller, *Eine Schüttelvorrichtung zur Extraktion von Superphosphaten.* Der Schüttler (Fig. 36) wirkt ähnlich wie ein Schaukeltrog. In dem eisernen Gestell *g* ist bei *d* ein Schwengel von dünnem Bandeisen drehbar gelagert. Der eine Arm der Schaukel dient zur Aufnahme der zu schüttelnden Flasche, während der andere Arm eine Schaufel *s* aus Zinkblech trägt. Die Flasche wird durch einen festsitzenden, halbdurchbohrten Kautschukstopfen geschlossen, mit einer Schraube gegen ein Holzbrettchen *b* gedrückt und so festgehalten. Die Schraube hat vorn eine ca. 1 cm lange Spitze, die in die Bohrung des Stopfens eindringt und so die Flasche vor seitlichem Ausweichen schützt. Ist die Maßflasche zu ca. vier Fünftel gefüllt, so

sinkt sie durch ihr eignes Gewicht zu Boden. Läfst man W. in die Schaufel fliefsen, so senkt sie sich, und die Flasche wird gehoben. — Um das Verspritzen von W. zu verhüten, führt man das W. durch einen dünnen Gummischlauch zu, den man in der Schaufel befestigt. Mit 20 l W. läfst sich eine Literflasche $^1/_2$ Stunde kräftig durchschütteln. Man kommt mit einem Minimum von Wasser aus, wenn man den Schwengel durch Anhängen eines Bleistreifens, so abbalanciert, dafs bei richtig gefüllter Mafsflasche diese gerade das Übergewicht hat und ca. 45° nach unten geneigt ist. — Bezugsquelle des Apparates (für 1—10 Flaschen): Mechaniker Georg Anton in Darmstadt. (ZAng. 1893. 67—68.) Hefelm.

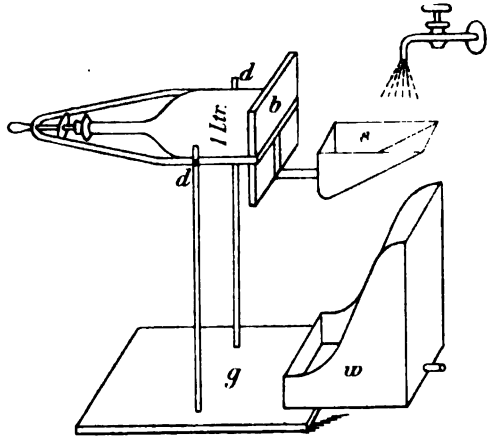
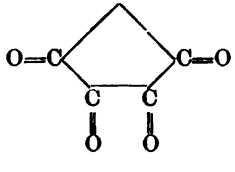


Fig. 36.

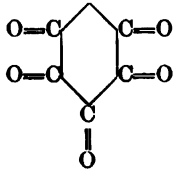
Allgemeine und physikalische Chemie.

J. H. Gladstone, *Einige neue Bestimmungen der Molekularrefraktion u. Dispersion.* Die Molekularrefraktion des *Eisenpentacarbonyls*, $Fe(CO)_5$, für die Wasserstofflinie α beträgt 68,5°, die Molekulardispersion zwischen den Linien γ u. α 6,6. Die entsprechenden Zahlen beim *Nickeltetracarbonyl*, $Ni(CO)_4$, sind 57,7 und 5,93. Setzt man die Molekularrefraktion für CO entsprechend den Verss. an organischen Verbb. zu 8,4, so ergiebt sich ein höherer Wert der Atomdispersion des Eisens u. Nickels, als aus den Lgg. von deren Salzen berechnet wird. Wahrscheinlich müssen die hohen Refraktions- und Dispersionswerte durch eine besondere Gruppierung der CO-Gruppen erklärt werden, und am meisten wahrscheinlich sind die von Mond aufgestellten Konstitutionsformeln I und II. Unter dieser Annahme berechnet sich die Molekularrefraktion von CO zu 11,9 aus der Nickel- und zu 11,3 aus der Eisenverb., während die Molekulardispersion $(\gamma-\alpha)$ in beiden Fällen etwa 1,3 ist. Für *Indium* und *Gallium* betragen die Atomrefraktionen 13,7 und 11,6. Für *Schwefel* führten die Beobachtungen im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande, in Lsg. und in Verbb. zu übereinstimmenden Zahlen. Die Atomrefraktion für die Linie C beträgt 16. Auch für die Dispersion erhält man die gleichen Werte, von welchem Zustande des Schwefels man auch ausgehen mag. Für *Kohlenstoff* und *Chlor* werden ebenfalls Beobachtungsergebnisse mitgeteilt. Die spez. Brechungen der *verflüssigten Gase*, *Sauerstoff*, *Stickoxydul* und *Äthylen*, wurden von Liveing und Dewar mitgeteilt. Für flüssigen Sauerstoff ist die Refraktion, 3,182, wenig von dem Werte 3,0316 verschieden, der aus Unters. des Gases sich ergiebt, oder von dem Werte 3,0, der aus der Refraktion organischer Verbb. berechnet wird. Flüssiges Stickoxydul ergiebt für die Li-Linie die Molekularrefraktion 11,418, für die Linie G

I



II



den Wert 11,840. Der Stickstoff im Stickoxydul befindet sich in einem anderen Zustande als im NH_3. Flüssiges Äthylen giebt für die Linie A die Molekularrefraktion 17,41, berechnet 17,40, also eine sehr gute Übereinstimmung. (LChS. [10/2.*]; ChN. **67**. 94—95. 24/2.) BODLÄNDER.

F. Louis Perrot, *Neue Untersuchungen über die Refraktion und Dispersion in einer isomorphen Reihe zweibasischer Krystalle. (Doppelsulfate mit $6H_2O$.)* (Forts. zu S. 454.) Es werden die Einzelbeobachtungen an den Doppelsalzen von Rubidiumsulfat mit Kupfer- und Kadmiumsulfat mitgeteilt. Während die Doppelsulfate von Kupfer mit Ammonium und mit Kalium negativ sind, ist das mit Rubidium positiv. Das wahrscheinlich in diese Reihe gehörige Chromrubidiumsulfat wurde seiner grofsen Veränderlichkeit wegen nicht dargestellt. Die optischen Konstanten der Doppelsulfate $RSO_4 + Rb_2SO_4 + 6H_2O$ stellt der Vf. mit D, dem Molekulargewicht und dem Molekularvolum, in der vorstehenden Tabelle zusammen.

R	Indices (D)			Differenzen (D)			Dispersion (γ)	
	α	β	γ	$\alpha-\beta$	$\beta-\gamma$	$\alpha-\gamma$	F—B	G—α
Mg	1,46699	1,46897	1,47820	0,00923	0,00198	0,01021	0,00786	0,01255
Mn	1,47644	1,48091	1,49096	0,01005	0,00447	0,01452	0,00859	0,01361
Cd	1,48005	1,48512	1,49524	0,01012	0,00507	0,01519	0,00944	0,01391
Fe	1,48124	1,48699	1,49780	0,01081	0,00575	0,01656	0,00833	0,01445
Zn	1,48326	1,48822	1,49755	0,00933	0,00496	0,01429	0,00784	0,01241
Co	1,48596	1,49165	1,50123	0,00158	0,00569	0,01527	0,00849	0,01296
Cu	1,48847	1,49065	1,50320	0,01265	0,00218	0,01483	0,00935	0,01448
Ni	1,48963	1,49666	1,50582	0,00916	0,00703	0,01619	0,00867	0,01348

	2 V gemessen (gelb)	001 : spitze Bisectrix	D^{15}.	Molekular-Gewicht	Molekular-Volum
Mg	49° 30′	91° 30′	2,41	494,8	205,3
Mn	67° 38′	91° 20′	2,49	525,6	211,0
Cd	72° 7′	90° 0′	2,70	582,5	215,7
Fe	73° 2′	91° 30′	2,51	526,7	209,8
Zn	73° 18′	90° 30′	2,59	535,8	206,8
Co	75° 5′	85° 15′	2,56	529,5	206,8
Cu	45° 0′	102° 30′	2,58	534,1	207,0
Ni	81° 43′	85° 45′	2,56	529,4	206,7

Aus seinen Unterss. zieht der Vf. die folgenden allgemeinen Schlüsse. In den isomorphen monoklinen Doppelsulfaten mit 6 Tln. W. beeinflufst der Ersatz eines zweiwertigen Metalles durch ein anderes den absol. Wert der Brechungsindices mehr als den Grad des Doppelbrechung ($\alpha-\gamma$). Der Ersatz eines einwertigen Metalles durch ein anderes beinflufst gleichmäfsig die absoluten Brechungsindices und den Grad der Doppelbrechung. Die Doppelbrechung nimmt mit der Brechbarkeit des angewandten Lichtes zu. Die Dispersion schwankt sehr wenig unter den isomorphen Salzen mit Ausnahme derjenigen des Thalliums. Die Indices variieren bei den Doppelsulfaten in der gleichen Weise bei Änderung der Metalle als bei den von TOPSOE untersuchten Doppelseleniaten. Die Metalle folgen sich nach der Gröfse der Indices geordnet in der Reihenfolge $Tl>Cs>Rb>NH_4>K$ für die einwertigen und $Ni>Cu>Co>Zn>Fe>Cd>Mn>Mg$ für die zweiwertigen Elemente. Die molekularen Brechungsvermögen nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}m$ berechnet, liegen bei den meisten Rubidiumdoppelsulfaten nahe an 60, beim Magnesiumdoppelsulfat bei 56,9

beim Kadmiumdoppelsulfat bei 62,9. Zwischen D, dem Molekulargewicht oder dem Molekularvolum und den Brechungsindices oder der Dispersion besteht keine einfache Beziehung. (AGen. **29**. 121—40. Genf.) BODLÄNDER.

A. Etard, *Löslichkeiten.* (BPar. [3.] **9**. 82—87. 5/2. — C. **93**. I. 74.) SACHSSE.

C. Friedel, *Über die Stereochemie.* Wenn COLSON (S. 416) aus der vom Vf. angeführten Formel der aktiven Weinsäuren folgert, daſs davon 6 Isomere bestehen müſsten, so übersieht er, daſs von zwei einfach gebundenen C-Atomen jedes um die Verbindungsstelle frei drehbar ist, und dasselbe gilt von seiner Annahme, daſs zwei Äthylenbromide, zwei Propane und drei Butane existieren müſsten. Das Gemisch von Anilin und Diacetylweinsäure ist nicht genügend untersucht, um daraus weitgehende Folgerungen zu ziehen. Die Unters. des Einflusses der Temperatur auf die Amyloxyde und die gemischten Oxyde ist wichtig, um genauer das Gesetz zu erkennen, welches zwischen der Struktur u. der Drehung besteht, ohne daſs ein solcher Einfluſs im Widerspruch mit der Theorie von VAN'T HOFF u. LE BEL steht. (Cr. **116**. 351—53. 20/2.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

C. A. Seyler, *Notiz über die Übersättigung von Lösungen von Sauerstoff in Wasser.* W., welches bei niederer Temperatur mit Sauerstoff gesättigt ist, giebt, auch wenn es längere Zeit bei höherer Temperatur stehen bleibt, kein Gas ab, wenn es nicht heftig geschüttelt wird. So enthielt ein W. bei 13° 9,49 ccm Sauerstoff im Liter, u. erst nach längerem Schütteln enthielt es den normalen Gehalt von 7,26 ccm. (ChN. **67**. 87. 24/2.) BODLÄNDER.

E. Rimbach, *Zum Atomgewicht des Bors.* Nach JOLY werden einige Farbstoffe, wie Tropäolin, Helianthin, Methylorange von Borsäure nicht verändert, so daſs sich in Boraten die alkalische Basis mittels dieser Indikatoren wie ein freies Alkali alkalimetrisch bestimmen läſst. Verss. des Vfs. ergaben in Übereinstimmung hiermit die völlige Indifferenz eines Gemisches von Borsäure u. Chlornatrium gegenüber Methylorange, und war demnach die Bestimmung des Natriumgehaltes im Borax durch direkte Titration ausführbar.

Die Wägungen geschahen mittels einer groſsen ÖRTLING'schen Wage, eines korrigierten WESTPHAL'schen Gewichtssatzes nach dem GAUSS'schen Verf. unter Anwendung von Fernrohrablesung u. Vermeidung von Gewichtshäkchen wegen etwaiger Fehler der Balkenteilung; ferner kam eine Korrektion für den Luftauftrieb zur Anwendung, so daſs die Zehntelmilligramme wohl ganz, die Hundertstelmilligramme ziemlich verläſslich waren.

Der Borax wurde aus seinen Komponenten dargestellt, und hierzu alle Operationen in Platingefäſsen ausgeführt. — Die Salzsäure wurde von einer Spur Schwefelsäure durch Rektifikation über Chlorbarium befreit, auf ca. $^1/_2$-Normalsäure mit frisch destilliertem W. verdünnt und der Gehalt an HCl durch Fällung von Chlorsilber festgestellt (Gefunden: 1,849 83% HCl).

Zur Entziehung des dem krystallisierten Borax anhängenden W. sind Trockenmittel unzulässig, und kam deshalb solches Salz zur Anwendung, dessen Gewichtsabnahme gegen das Gewicht am vorhergehenden Tage sich nur mehr in den Hundertstelmilligrammen bewegte. — Bei der Titrierung wurde zum Vergleich die gleiche Menge Methylorangelsg. (10 ccm einer Lsg. von 0,010 g in 1 l) in gleicher Menge W. (200—300 ccm) in ein zweites, gleich groſses Becherglas gegeben, so der Farbenumschlag genau getroffen u. schlieſslich zur Korrektur zu dieser wss. Methylorangelösung (auf $^1/_2$ verd.) Salzsäure bis zur genau gleichen Nuance gegeben. Letztere Menge wurde vom Gesamtverbrauch der Salzsäure abgezogen.

Der Natriumgehalt des Borax ergab sich im Mittel zu 12,073 34%, u. berechnet sich hieraus das Atomgewicht des Bors zu 10,944 57. — Die zur Berechnung verwendeten Atomgewichte sind: O = 16; H = 1,0032 (KEISER); Na = 23,0575; Cl = 35,4529; Ag = 107,9376.

Unter Benutzung der gleichen Atomgewichte würden sich die von RAMSAY und ASTON (1892) aus dem Glühverlust des Borax, resp. aus dem Natriumgehalt des Borax durch Überführen in Chlornatrium gefundenen Atomgewichtszahlen des Bors 10,921, resp. 10,966 zu 10,902, resp. 10,970 berechnen. — Als Mittel aus den drei Atomgewichtszahlen 10,902, 10,970 und 10,945 (Vf.) ergeben sich die Zahlen 10,939 (O = 16), resp. 10,912 (O = 15,96). — Der von BERZELIUS aus dem Glühverlust des Borax für Bor gefundene Wert von 11,01 ergab sich aus Versuchsgrundlagen, welche nur auf Zentigramme angegeben sind. Bezüglich der verschiedenen Methoden der Atomgewichtsbestimmung des Bors scheinen jene von den Halogenverbb. ausgehenden wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung etc. gegenüber denjenigen, welche auf der Verwendung des Borax fufsen, wesentlich im Nachteil zu sein. (MBerl. 1892. 491—97. 15/12. [22/12.] 92. Berlin; B. **26**. 164—71.) WACHTER.

A. Ditte, *Zersetzung alkalischer Aluminate bei Gegenwart von Thonerde.* Kalialuminat erleidet beim Auflösen in W. eine teilweise Zers., die Fl. trübt sich unter Abscheidung von Thonerde, während Kali in Lsg. geht, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, der indes unbeständig ist. Denn wenn man die durch Absatz der Thonerde klar gewordene Fl. filtriert und in einem geschlossenen Gefäfse aufbewahrt, so setzen sich an den Wandungen des Gefäfses Krystalle ab, deren Menge sich vermehrt, bis eine zusammenhängende Schicht entstanden ist. Dieselbe Zers. des Aluminats kann man auch beobachten, wenn man aus einem Thonerdesalze mit Kali die Thonerde fällt und in einem Überschusse desselben so auflöst, dafs noch etwas Thonerde ungelöst bleibt. Die Fl. setzt in geschlossenen Gefäfsen ebenfalls eine Krystallschicht ab, die aus Krystallen des Hydrats $Al_2O_3.3H_2O$, d. h. von der Zus. des *Gibbsits* besteht. Vf. hält die in der Fl. suspendiert bleibende Thonerde für notwendig, um den Gleichgewichtszustand des Aluminats zu stören, so dafs ein Teil der Thonerde sich krystallinisch abscheidet. (Cr. **116**. 183—85. [30/1.*].) SACHSSE.

C. Poulenc, *Chromfluoride. Chromfluorür*, CrF_2, wird erhalten entweder durch Einw. von gasförmigem Fluorwasserstoff auf metallisches Chrom oder auf Chromchlorür. Es ist eine grüne, geschmolzene M. von Perlmutterglanz, D. 4,11, wl. in W. *Chromsesquifluorid*, Cr_2F_6, wird nach denselben Methoden, wie das Eisenfluorid, dargestellt (vgl. S. 201) und bildet feine, grünliche Nadeln, D. 3,78, unlöslich in W. *Wasserhaltiges Chromsesquifluorid* erhält man als krystallinisches Pulver, wenn man eine wss. Lsg. des Fluorürs in A. gieſst. Das schon von CHRISTENSEN dargestellte Doppelsalz $Cr_2F_6.6KF$ erhält man gut krystallisiert durch Einw. von Chromsesquichlorid auf Fluorwasserstofffluorkalium. (Cr. **116**. 253—56. [6/2.*].) SACHSSE.

Henri Moissan, *Schnelle Darstellung von Chrom und Mangan bei hoher Temperatur.* Die Reduktion der Oxyde von *Mangan* und *Chrom* im elektrischen Ofen erfolgt so leicht, dafs sie als Vorlesungsversuch gezeigt werden kann. Ein Strom von 300 Ampère und 60 Volt reduziert ein Gemisch von MnO mit Kohle in 5 bis 6 Minuten und liefert metallisches Mangan mit 6,3—14,6% Kohlenstoff. Bei einem Überschufs von MnO enthält das Metall nur 4—5% C. Letztere Legierung bleibt in offenen Gefäfsen unverändert, die an C reicheren werden an feuchter Luft oder in W. unter Entwicklung von Wasserstoff und KW-stoffen zersetzt. *Chrom* wird durch einen Strom von 350 Ampère und 50 Volt aus einem Gemenge von Chromoxyd und Kohle zu einem metallisch glänzenden, vollkommen geschmolzenen König reduziert, der bei Überschufs von Kohle 8,6—11,9% C enthält. Durch nochmalige Erhitzung der grob gestofsenen Legierung mit Chromoxyd im elektrischen Ofen er-

hält man reines Chrom. Man kann, wo Wasserkraft zur Verfügung steht, auf diese Weise das Metall leicht in grofsem Mafsstabe darstellen. Aus Chromeisenstein erhält man eine geschmolzene, vollkommen homogene Legierung von Chrom und Eisen. Giebt man diese in geschmolzenen Salpeter, so entsteht Kaliumchromat, welches von dem Eisenoxyd durch W. leicht getrennt werden kann. (Cr. **116**. 349—51. 20/2.)
BODLÄNDER.

G. Rousseau, *Einwirkung von Wasserdämpfen auf Eisenchlorid.* Konz. Lsgg. von Eisenchlorid geben bei Erwärmung in geschlossenen Röhren verschiedene krystallisierte Oxychloride. Zwischen 150—220° erhält man $2Fe_2O_3.Fe_2Cl_6.3H_2O$, zwischen 220—300° bildet sich $2Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$, und über 300° entsteht $3Fe_2O_3.Fe_2Cl_6$. Um nun die Rk. bei noch höheren Temperaturen untersuchen zu können, liefs Vf. auf Dämpfe von Eisenchlorid Wasserdämpfe einwirken. Die Zers. erfolgt unter diesen Umständen in derselben Weise, wie im geschlossenen Rohre, denn man erhält dieselben Prodd., wenn man dieselben Temperaturgrade einhält. Bei höheren Temperaturen wurden indes keine deutlichen Resultate erhalten, vielleicht weil hier die Rk. sich umkehrt. (Cr. **116**. 188—90. [30/1.*].)
SACHSSE.

Henri Moissan, *Über die Darstellung des Uraniums bei hoher Temperatur.* Mit Hilfe hochgespannter elektrischer Ströme kann man sehr leicht schwer reduzierbare Metalle in grofsen Mengen darstellen. Man bringt in einen mit Magnesia ausgefütterten, aus Kalk bestehenden Ofen einen Kohlentiegel, der ein Gemisch von Kohle und dem zu reduzierenden Oxyd enthält, und unterwirft das Gemisch einem Strome von 450 Ampère u. 60 Volt. Flüchtige Metalle werden isoliert, indem man einen Wasserstoffstrom durch den Tiegel gehen läfst, der die Metalldämpfe mitführt und bei der Abkühlung die geschmolzenen Metalle abgiebt. Es wurden so Calcium, Barium und Strontium dargestellt. Nichtflüchtige Metalle bleiben im Tiegel zurück. Durch Glühen von Uraniumnitrat und Reduktion der dabei entstehenden gemischten Oxyde wurden innerhalb 12 Min. im elektrischen Ofen 200—220 g einer Legierung von *Uranium* mit 5—13,5% Kohlenstoff erhalten. Die Legierung hat metallischen Glanz, grofse Härte und giebt beim Zerreiben infolge von Verbrennung von Spuren der Substanz lebhafte Funken. W. wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam zers. F. ist höher als der des Platins. (Cr. **116**. 347—49. 20/2.)
BODLÄNDER.

M. Vèzes, *Elektrometrische Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits.* Vf. hat kürzlich (S. 464) ein Triplatohexanitrit, $Pt_3O(NO_2)_6K_2H_4.3H_2O$, beschrieben, und bestätigt dessen Formel jetzt durch die Unters. des elektrischen Leitungsvermögens der Lsg. (Cr. **116**. 185—88. [30/1.*].)
SACHSSE.

E. Balestra, *Einwirkung von Jodkalium und Natriumhyposulfit auf Merkuroammoniumsalze.* Jodkalium u. Na-Hyposulfit l. die Salze des Merkuroammoniums, wobei Ammoniak entwickelt und Kali, bez. Natron gebildet wird. Das Jodkalium wirkt nach folgenden allgemeinen Gleichungen, in denen X = Cl,Br,J; R′ = NO_3 etc.; R″ = SO_4, CO_3 etc. bedeutet:

$$Hg_2NX + 3KX + 3H_2O = 2HgX_2 + NH_3 + 3KOH,$$
$$Hg_2NR' + 4KX + 3H_2O = 2HgX_2 + KR' + NH_3 + 3KOH,$$
$$(Hg_2N)_2R'' + 8KX + 6H_2O = 4HgX_2 + R''K_2 + 2NH_3 + 6KOH.$$

Mit dem Hyposulfit erfolgt die Umsetzung nach den Gleichungen:

$$Hg_2NX + 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2HgS_2O_3 + NaX + NH_3 + 3NaOH,$$
$$Hg_2NR' + 2Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 2HgS_2O_3 + NaR' + NH_3 + 3NaOH,$$
$$(Hg_2N)_2R'' + 4Na_2S_2O_3 + 6H_2O = 4HgS_2O_3 + Na_2R'' + 2NH_3 + 6NaOH.$$

(Gz. **22**. II. 557—63. 31/12. 92. Parma.)
SACHSSE.

E. Balestra, *Neue Merkurammoniumsalze.* Gelbes Quecksilberoxyd l. sich bei der Digestion mit Ammoniumacetat zum Teil auf, zum Teil verwandelt es sich in

ein weifses Pulver von der Zus. $Hg_2N.C_2H_3O_2$. Behandelt man eine Lsg. von essigsaurem Quecksilberoxyd mit Ammoniak, bis die Lsg. schwach alkal. ist, so erfolgt eine schwache Trübung, die sich durch Filtrieren beseitigen läfst. Aus dem klaren Filtrate setzen sich über Schwefelsäure farblose, prismatische, zerfliefsliche Krystalle ab, die ein *Acetat von Merkurammonium u. Ammonium*, $Hg_2N.C_2H_3O_2.3C_2H_3NH_4O_2.H_2O$, sind. Ein *Tartrat von Merkurammonium* erhält man, wenn man weinsaures Quecksilberoxyd in Ammoniak l. und die Lsg. über Schwefelsäure stellt. Die Zus. dieses Salzes ist $(Hg_2N)_2.C_4H_4O_6.2^1/_2H_2O$. Behandelt man die Lsg. von Quecksilberoxyd in Ammoniumtartrat mit W., so entsteht ein weifser Nd. des Doppelsalzes $2(Hg_2N)_2C_4H_4O_6.C_4H_4(NH_4)_2O_6.H_2O$. Quecksilberoxyd l. sich auch in Ammoniumsalicylat, die Lsg. setzt das krystallinische *Salicylat von Merkurammonium und Ammonium*, $2C_6H_4OHCO_2(Hg_2N).5C_6H_4OHCO_2(NH_4)$, ab. (Gz. **22**. II. 563—69. 31/12. 92. Parma.) SACHSSE.

Berthelot, *Kupferne Gegenstände aus den Ausgrabungen de Sarzecs in Chaldäa.* Vf. erhielt eine kleine Figur, deren Alter auf ungefähr 4000 Jahre vor unserer Zeitrechnung geschätzt werden kann. Das Metall war mit einer dicken Patina bedeckt und tief hinein verändert. Die Analyse ergab in 100 Teilen:

Cu	H_2O	O	S	Cl	Pb	As	Sn, Sb	Zn, Fe, Ag	Mg	SiO_2
77,7	3,9	6,1	Spur	1,1	Spur	Spur	0	0	0	3,9.

Die Summe beträgt 92,7%, hierzu kommen noch 7,3% Calciumcarbonat, Thon etc. Aus der Analyse folgt, dafs man in dieser lange vergangenen Zeit die Gegenstände aus Kupfer machte, Zinn und folglich auch die Bronze waren noch unbekannt. (Cr. **116**. 161—63. [30/1.*].) SACHSSE.

E. Fleurent, *Zwei Verbindungen von Kupfercyanür mit alkalischen Cyaniden.* Vf. hat früher (**92**. I. 924) zwei Salze, $2Cu_2Cy_2.NH_4Cy.2NH_3.3H_2O$ und $2CuCy_2.Cu_2Cy_2.2NH_3.3H_2O$, beschrieben, von denen das erste blau, das zweite grün aussieht. Nachdem beide Salze auskrystallisiert sind, setzen sich aus der farblos gewordenen Fl. grofse Flitter von glimmerartigem Glanze ab, denen später, sobald die freiwillige Verdunstung der Fl. fortgeschritten ist, prismatische Krystalle folgen. Die glimmerartigen Flitter haben die Zus. $Cu_2Cy_2.2NH_4Cy.2NH_3.4H_2O$, und die prismatischen Krystalle haben die Zus. $Cu_2Cy_2.2KCy$. (Cr. **116**. 190—91. [30/1.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

Morris W. Travers, *Methode zur Darstellung von Acetylen.* Man stellt *Calciumcarbid* her, indem man 45 g Natrium mit einem innigen Gemisch gepulverter Gaskohle und trockenen Chlorcalciums in einem eisernen Gefäfs $^1/_2$ Stunde auf helle Rotglut erhitzt. Bringt man das Gemisch in W., so entweicht Acetylen, von welchem man aus 1 g Natrium 240 ccm (berechnet 487 ccm) erhält. (Vgl. MAQUENNE **92**. II. 964.) (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 94. 24/2.) BODLÄNDER.

Percy F. Frankland und **J. R. Appleyard**, *Salze der aktiven und inaktiven Glycerinsäure; der Einfluſs der Metalle auf das spezifische Drehungsvermögen der aktiven Säure.* Es wurden mehrere Salze der inaktiven und der rechtsdrehenden Glycerinsäure (vgl. FRANKLAND und FREW **91**. I. 528) dargestellt und deren Zus., Löslichkeit und bei den aktiven Salzen deren Drehungsvermögen $[\alpha]_D$, resp. das molekulare Drehungsvermögen $[m]_D$ ermittelt. Es beträgt dieselbe bei den Salzen von:

	Li	Na	K	KH $(KC_3H_5O_4.C_3H_6O_4)$	NH_4
$[\alpha]_D$	—20,66	—16,13	—16,46	— 9,24	—18,05
$[m]_D$	—23,14	—20,65	—23,70	—23,10	—22,20

	Ca	Sr	Ba	Mg	Zn	Cd
$[\alpha]_D$	−13,34	−11,91	−10,01	−20,08	−23,63	−15,29
$[m]_D$	−33,35	−35,44	−34,73	−46,99	−65,05	−49,23.

Der Unterschied zwischen dem Drehungsvermögen der rechtsdrehenden Glycerinsäure und demjenigen ihrer Salze beträgt in runden Zahlen, wenn man diesen Wert für das saure Kaliumsalz = 1 setzt, bei den Salzen der alkal. Erden 1,5, bei den Salzen der Alkalimetalle, von Magnesium und von Kadmium 2 und bei dem Zinksalz 3. Die Glycerinsäure verhält sich in Bezug auf die Drehung der freien Säure und der Salze am ähnlichsten den aktiven Milchsäuren. Die Vff. wollen die Drehungen der Verbb. dieser und anderer Säuren in Lgg. verschiedener Konzentration untersuchen. Die bisher erhaltenen Resultate sprechen zu Gunsten der von MULDER und anderen aufgestellten Ansicht, daſs das molekulare Drehungsvermögen der Salze ein einfaches Multiplum desjenigen der Säure ist. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 92—93. 24/2.)

BODLÄNDER.

Ch. Ordonneau, *Calciumtartrat aus den Rückständen der Destillationen.* Vf. hat vor einigen Jahren den Gedanken ausgesprochen, aus den Nachweinen (Vinassen) der Weindestillationen die Weinsäure in Form von weinsaurem Kalk zu gewinnen. Diese Nachweine wurden bis dahin verloren gegeben und bildeten eine Last für die Fabrikanten. Das Verf. besteht in der Sättigung mit Kalk, welche alle Weinsäure fällt; die gewöhnliche Methode, die in der Behandlung der Fl. mit Kalk und mit Chlorcalcium besteht, ist wegen der Anwesenheit von Äpfelsäure im Wein nicht anwendbar. Das Kalksalz derselben ist thatsächlich in Chlorcalcium sehr l. u. macht dadurch die Weinsäure l., indem Calciumtartromalat gebildet wird. Mit Chlorcalcium bildet sich aufserdem der Nd. langsamer, was Verluste verursacht, endlich ist der Kalk in dieser Form viel teurer, als in Form von Ätzkalk. Das erhaltene Calciumtartrat enthält immer Ca-Malat, und das hat den Fabrikanten Anlaſs zur Klage gegeben, weil dieselben bei dem Titrieren der Substanz nach dem Verf. GOLDEMBERG Äpfelsäure mitgekauft haben, die sie nicht benutzen können, und weil kein Verf. bekannt ist, um die Äpfelsäure zu entfernen, u. diese sich daher bei der Fabrikation der Weinsäure in den Mutterlaugen anhäuft und die Ausbeute an Krystallen vermindert. Es war also nötig, erstlich ein genaues Verf. zur Analyse des Calciumtartrats und dann zu dessen Raffinierung zu finden.

Wie Vf. schon in einer früheren Mitteilung (**91**. 653) gesagt, bildet sich das Ca-Tartromalat nicht in einer stark sauren Lsg., sondern in neutraler Lsg. Wenn man also den Nachwein auf Kalk bis zur Sättigung gieſst, so erhält man Ca-Tartromalat mit allerlei Verunreinigungen, wenn man aber umgekehrt verfährt und stark sauer läſst, so bleibt die Äpfelsäure in Lsg., und man erhält Tartrat mit nur wenig Malat. Zur Analyse des Ca-Tartrats kann man folgendes Verfahren anwenden. Man nimmt 20 g Ca-Tartrat, pulvert fein u. setzt 20 ccm gewöhnliche HCl von 20° mit ungefähr 100 g W. verdünnt hinzu. Zur Beförderung der Lsg. kann man zum Sieden erhitzen. Man verdünnt auf 202—203 g, je nach der Menge der unl. Substanzen, filtriert und setzt zu 50 g des Filtrats 2 ccm einer 25%igen Citronensäurelsg. und 10 ccm einer 25%ig. Calciumacetatlsg. Nach starkem Umschütteln bildet sich in einigen Minuten ein Absatz von Krystallen von Ca-Tartrat, der endlich unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln gewogen wird. (BPar. [3.] **9**. 66—70. 5/2.)

SACHSSE.

Albert Colson, *Formel der gewöhnlichen Weinsäure.* Vf. schlieſst aus seinen Betrachtungen, die sich gegen FRIEDEL u. LE BEL richten, daſs die stereochemischen Theorien weder einfach, noch klar sind, und daſs der auf diese Theorien gegründete Begriff des Asymmetrieproduktes fehlerhaft ist. Dieser Begriff ist mangelhaft, entweder seiner selbst wegen oder wegen der Grundlage, auf der er ruht. (BPar. [3.] **9**. 87—90. 5/2.)

SACHSSE.

de Forcrand, *Zusammensetzung einiger wasserhaltiger alkalischer Phenate.* Als Alkaliphenate bezeichnet man die Verbb. $C_{12}H_6O_2.MHO_2$, wasserfrei oder wasserhaltig. Man sieht diese Verbb. als Additionsprodukte an, verschieden von dem K- oder Na-Phenol, $C_{12}H_5MO_2$, die sich übrigens mit W. verbinden können, so daſs man entweder $C_{12}H_5MO_2.H_2O_2$ oder $C_{12}H_6O_2.MHO_2$ hat. Vf. weist nun nach, daſs den wasserhaltigen Alkaliphenaten folgende Formeln zukommen:

$$C_{12}H_5KO_2.2H_2O_2. \quad C_{12}H_5NaO_2.3H_2O. \quad C_{12}H_5NaO_2.5H_2O_2.$$

Diese Verbb. sind also keine Additionsprodukte zwischen Phenol u. den Basen, wie später auch noch durch thermochemische Unters. nachgewiesen werden wird. (Cr. **116**. 192—94. [30/1.*].) SACHSSE.

R. Otto und **A. Rössing**, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Sulfinsäureester.* Gelegentlich der Darst. der Phenylsulfonameisensäure fanden Vff. (1885), daſs bei Einw. von Chlorkohlensäureäthyläther auf benzolsulfinsaures Natrium die Rk. weniger nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5SO_2COOC_2H_5,$$

als hauptsächlich nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + CO_2 + C_6H_5SO_2C_2H_5,$$

unter Bildung von Benzolsulfinsäureäthyläther (isomer mit Äthylphenylsulfon) verlief. Eine Trennung des Estergemisches war Vff. nicht gelungen, u. wurden von E. BAUMANN Zweifel in die Existenz der den Sulfonen isomeren Sulfinsäureester gesetzt. Diese Zweifel wurden durch die Darst. des Methyläthers der β-Naphtalinsulfinsäure u. durch den Vergleich desselben mit dem isomeren Methyl-β-naphtylsulfon (F. 142 bis 143°) gehoben.

Verbindungen: 1. *β-Naphtalinsulfinsäuremethyläther*, $C_{10}H_7SO.OCH_3$ (F. 44°, rhombische, blätterige Krystalle mit Perlmutterglanz nach LUIGI BRUGNATELLI; unl. in W., sll. in Ä., Chlf., A.; l. in PAe.), mittels äquimolekularer Mengen von β-naphtalinsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäuremethyläther in Methylalkohol und Trennen von dem noch entstandenen Naphtyldisulfoxyd (unl. in PAe.) durch PAe. Die Bildung des letzteren wird wohl durch Einw. der bei dem Prozeſs entstandenen Salzsäure auf Sulfinsäure herbeigeführt. Naphtylsulfonameisensäuremethyläther, $C_{10}H_7SO_2.COOCH_3$, trat bei der Rk. nicht auf. — Wss. Kalilauge verseift den Ester zu Methylalkohol und naphtylsulfinsaurem Kali. Sd. W. spaltet den Ester zunächst in Methylalkohol und freie Sulfinsäure, die dann in Sulfonsäure u. Disulfoxyd zerlegt wird. — Kaliumpermanganatlsg. (3%ig) oxydiert den Ester zu *β-Naphtalinsulfosäuremethyläther*, $C_{10}H_7SO_2.OCH_3$ (F. 56°, monosymmetrische, gelbliche, glasglzd., durchsichtige Tafeln nach LUIGI BRUGNATELLI, unl. in W.; ll. in A., Ä.).

2. *α-Naphtalinsulfinsäuremethyläther*, $C_{10}H_7SO.OCH_3$ (gelbl., schwach riechendes Öl; wl. in sd. PAe.; ll. in A., Ä.), erhalten aus α-Naphtalinsulfinsäuresalz u. Chlorkohlensäuremethyläther in der Regel neben etwas α-Naphtyldisulfoxyd (F. 104—106°); durch Kalilauge unschwer verseifbar, isomer mit Methyl-α-naphtylsulfon (F. 102 bis 103°), wird zu α-Naphtalinsulfosäuremethyläther, $C_{10}H_7SO_2.OCH_3$ (F. 78°, rhombische Tafeln nach L. BRUGNATELLI; F. ca. 75° nach F. KRAFFT und A. ROOS), oxydiert. — 3. *β-Naphtalinsulfinsäureäthyläther* (dickflüssiges, angenehm aromatisch riechendes, gelbl. Öl, unl. in W., ll. in A., Ä.; wl. in PAe.), durch Kalilauge leicht verseifbar; erhalten aus β-naphtalinsulfosaurem Natrium und Chlorkohlensäureäthylester in A. — 4. *Benzolsulfinsäuremethyläther* (ziemlich dünnflüssiges Öl, sll. in A., Ä.; unl. in W.), aus benzolsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäuremethyläther in Methylalkohol. — 5. *p-Toluolsulfinsäuremethyläther*, eigentümlich riechendes, hellgelbes Öl, an der Luft leicht zersetzlich. — 6. p-Brombenzolsulfinsäuremethyläther (gelbl. Öl, unl. in W., sll. in Ä., A.), mittels p-brombenzolsulfinsaurem Natrium.

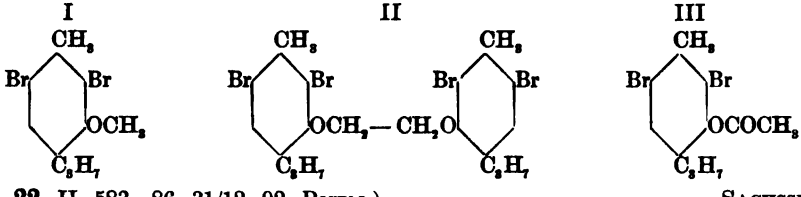
7. Benzolsulfinsäureäthyläther wird durch nascenten Wasserstoff bei Ausschluſs von W. zu Chloräthyl u. Phenyldisulfid (F. 60°, Nadeln aus h. A.) reduziert, wobei wohl zunächst Äthylalkohol und eine Subsulfinsäure entsteht, welche dann durch Einw. von HCl, resp. Wasserstoff weiter verändert werden.

Chlorkohlensäureäther und Nichtalkalisalze der Benzolsulfinsäure. Abgesehen von dem Anilinsalz, welches zu Phenylurethan u. Salzsäure führt, wirken die untersuchten Nichtalkalisalze (Ammonsalz, Äthylaminsalz, Ba-, Zn-, Ag-Salz) analog den Alkalisalzen, d. h. unter Bildung von Sulfinsäureestern auf den Chlorkohlensäureester in A. ein.

Zinksalze und Silbersalze von Sulfinsäuren und Halogenalkyle. Analog den Alkalisalzen von Sulfinsäuren liefern die betr. Zink- und Silbersalze beim Erhitzen mit Jodalkylen immer Sulfone u. niemals die isomeren Sulfinsäureester. — Schlieſslich sei erwähnt, daſs die Verss. zur Überführung des Benzolsulfinsäureäthylesters in das isomere Sulfon negative Ergebnisse lieferten. (Jpr. [2.] **47**. 152—72. 30/1. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. synth. u. pharm. Chemie.) WACHTER.

Fulvio Pellacani, *Einige Äther des Dibromthymols. Methyldibromthymolat.* Dibromthymol wird mit methylalkoh. Kali und Jodmethyl am Rückfluſskühler erwärmt. Der Äther bildet eine ölige, gelbe Fl., die auch noch bei —18° flüssig ist und die Formel I hat. — *Äthylendibromthymolat* wird mit Bromthymol, alkoh. Kali und Äthylenbromid dargestellt. Die Verb. ist in A. wl., in Essigsäure und PAe. sll., sie krystallisiert in prismatischen, farblosen Nädelchen, die dem triklinen System anzugehören scheinen. F. 151—153°. Formel II. — *Acetyldibromthymolat*, durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Dibromthymol dargestellt, bildet ein dickflüssiges Öl. Formel III. — *Benzoyldibromthymolat*, durch Erwärmung von Dibromthymol mit Benzoylchlorid am Rückfluſskühler auf 170—180° bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung dargestellt, bildet kleine, glänzende Prismen, die bei 88—90° schm.

I II III



(Gz. **22**. II. 583—86. 31/12. 92. Parma.) SACHSSE.

John A. Hall, *Die Nitroderivate von Phenolphtaleïn.* Da ein reines Dinitroderivat durch Nitrierung der schwefelsauren Lsg. nicht erhalten wurde, wurde eine Lsg. von Phenolphtaleïn in der zehnfachen Menge Essigsäure unterhalb 10° mit einem Gemisch von Essigsäure u. HNO_3 behandelt. Es schieden sich gelbe Nadeln der Zus. $C_{10}H_{12}O_8N_2$ aus. *Dinitrophtaleïn* hat F. 196°, ist ziemlich l. in Eg. u. A., l. in Alkalien mit gelber Farbe u. färbt tierische Faser nicht. Bei der Reduktion mit Schwefelnatrium entsteht eine gelbe, unbeständige Lsg. Eine Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit o- oder p-Nitrophenol gelang nicht.

Tetranitrophenolphtaleïn wurde durch längere Behandlung der schwefelsauren Lsg. von Phenolphtaleïn in H_2SO_4 mit HNO_3 bei 20—30° und Gieſsen des Prod. in W. als hellgelber Nd. erhalten. Das Prod. von der Zus. $C_{20}H_{10}O_{12}N_4$ bildet hellgelbe, undeutliche Krystalle vom F. 244—245°, ist in den meisten Lösungsmitteln unl. und löst sich leicht in Alkalien. Salze von Barium, Blei und Silber fällen die neutrale Lsg. Das Natriumsalz ist ein unter dem Namen *Aurotin* in den Handel kommender goldner Farbstoff. Bei der Reduktion in alkal. Lsg. entsteht ein unbeständiger, blauer Farbstoff. Phenolphtaleïnsulfosäure giebt in Ggw. von H_2SO_4 mit 2 Mol.

HNO_3 eine l. Nitrosulfosäure, mit 4 Mol. unreines Tetranitrophenolphtaleïn. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 93—94. 24/2.) BODLÄNDER.

A. Piccinini und **G. Ruspaggiari**, *Merkuranilverbindungen.* PESCI hat (**92**. II. 213) ein *Doppelchlorhydrat von Merkurphenylamin mit Anilin* beschrieben, dessen Zus. $C_6H_5HgNHCl.C_6H_7NHCl$ ist. Dieses Salz, das durch direkte Verb. der beiden Chlorhydrate dargestellt wurde, würde nach PESCI der Verb. entsprechen, die GERHARDT und SCHIFF durch Rk. zwischen einer alkoh. Sublimatlsg. und Anilin erhielten, und die durch die Formel $HgCl_2.2C_6H_7N$ dargestellt wurde. Um die Identität beider Produkte sicher festzustellen, behandelte Vf. dieselben mit etwas W. bei Wasserbadtemperatur, wobei ein gelbes Pulver unl. zurückblieb, das in beiden Fällen die Zus. $2HgC_6H_5NHCl.HgCl_2$ hatte. Die untersuchten Prodd., das Salz von PESCI und das von GERHARDT, sind demnach identisch. — Unter dem Namen essigsaures *Merkuranil* hat SCHIFF eine Substanz beschrieben, die er auf Zusatz von Anilin zu einer konz. Lsg. von Merkuriacetat erhielt, und deren Formel $(C_2H_3O_2)_2Hg.2C_6H_7N$ sein soll. Die Substanz läſst sich auch als Acetat von Merkurphenylamin u. Anilin, $C_6H_7NC_2H_4O_2.C_6H_5HgNC_2H_4O_2$, ansehen, u. Vff. haben in der That die Richtigkeit dieser Auffassung nachgewiesen. — In den Lehrbüchern wird eine Verb. $Hg(NO_3)_2.2C_6H_7N$ beschrieben, die man durch Behandlung einer Lsg. von Anilinnitrat mit Merkurinitrat erhält. Bei Behandlung mit sd. W. verliert die Verb. Anilinnitrat u. geht in Dimerkuranilnitrat, $(NO_3)_2.N_2.Hg_2.2C_6H_5.H_2 + H_2O$, über. Dieses Salz ist nichts weiter als Merkurphenylaminnitrat, und die Verb., aus der es entsteht, demnach ein Doppelsalz zwischen diesem u. Anilinnitrat. (Gz. **22**. II. 604—10. 31/12. 92. Parma.) SACHSSE.

A. Rosenstiehl, *Untersuchung saurer Salze u. über die Konstitution der Farbstoffe der Rosanilingruppe.* Wenn jetzt die Konstitution der Basen der Rosanilingruppe festgestellt ist, so gilt das gleiche nicht von den Verbb., die man als deren Salze ansieht und die als Farbstoffe eine groſse Bedeutung erlangt haben. Nach A. W. HOFFMANN ist das Rosanilin das Hydrat und das Fuchsin das Chlorhydrat eines hypothetischen Triamins, $C_{19}H_{17}N_3$. Nachdem dann E. und O. FISCHER die wahre Konstitution des Rosanilins entdeckt und es als Triamidotriphenylcarbinol charakterisiert haben, glaubten sie, die Hypothese von HOFFMANN für die Konstitution des Fuchsins beibehalten zu müssen, und stellten folgende Beziehung zwischen beiden Körpern auf:

Rosanilin
$$(C_6H_4NH_2)_3{\equiv}C{-}OH$$

Fuchsin
$$(C_6H_4.NH_2)_2{=}C{-}C_6H_4 \quad (\text{Ring: } C{-}NH.HCl)$$

Nachdem also die Rolle, die dem O in dem Rosanilinmolekül zukommt, festgegestellt war, haben E. u. O. FISCHER dem Chlor des Fuchsins nicht die entsprechende Funktion zugeschrieben, dasselbe ist nach ihnen als HCl mit dem hypothetischen Amin von HOFFMANN verbunden.

Die Absicht des Vfs. ist nun, nicht die Gründe dieser gesuchten Erklärung zu untersuchen, sondern zu beweisen, daſs das Fuchsin u. seine analogen Verbb. nicht Salze von Aminen sind, sondern Äther von amidierten aromatischen Alkoholen. Vergleicht man die beiden Formeln:

I
$$(C_6H_4.NH_2)_2{=}C{-}C_6H_4 \quad (\text{Ring: } C{-}NH.HCl)$$
und
II
$$(C_6H_4.NH_2)_3{\equiv}C{-}Cl$$

so sieht man, daſs I einem Diamin entspricht, das sich mit 2 Mol. Säure verbinden kann, während II die NH_2-Gruppe dreimal enthält und 3 Mol. Säure binden muſs.

A. W. HOFFMANN hat nun bekanntlich ein saures Rosanilinsalz dargestellt u. analysiert, das er als Trichlorhydrat ansieht, und diese Thatsache würde zu Gunsten der Formel I sprechen. Prüft man aber die Originalabhandlung, so erfährt man, daſs die Angabe HOFFMANN's mehr auf einer Auslegung als auf bestimmten Thatsachen beruht. Versucht man selbst, das saure Chlorhydrat nach HOFFMANN rein darzustellen, so erfährt man leicht den Grund der Schwierigkeit. Das hygroskopische Salz verliert sein W. nur unter Verlust von Säure, indes zeigt die Analyse immer mehr Cl als nach 3 Atomen, aber weniger Cl als nach 4 Atomen verlangt würde.

Ein einziges dieser Salze, das Bromhydrat des Hexamethylrosanilins, hat durch Verdampfung seiner wss. Lsg. rein erhalten werden können. Eine Verb. von dieser Beschaffenheit $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3.4HBr$ wurde auch von BRUNNER und BRANDENBURG (B. **10**. 1845) dargestellt. Bei den anderen muſste man den nassen Weg verlassen und so verfahren, daſs man die Farbstoffe als Chloride oder Bromide der Einw. von trocknem HCl- oder HBr-Gas aussetzte, wobei keine konstante Gewichtszunahme stattfindet. Man erhält aber Verbb. von konstanter Zus., wenn man die übersättigte Substanz über Schwefelsäure im Vakuum stehen läſst, oder wenn man trockne Luft darüber leitet. Diese vielsäurigen Salze haben nicht mehr den für die Farbstoffe, von denen sie abstammen, charakteristischen Metallglanz. Die des Rosanilins sind nicht beständig und l. sich nach einigen Tagen nicht mehr ohne Rückstand. Die Methylderivate scheinen beständiger zu sein. Die wss. Lsg. hat die Farbe des ursprünglichen Farbstoffes, läſst man sie aber an der Luft feucht werden, so erscheint die charakteristische Farbe der sauren Salze. Das Violett erscheint grün, die Fuchsinsalze u. das Malachitgrün sind gelb. Die Analysen ergaben:

		Gefunden	Berechnet für 4 Atome	Berechnet für 3 Atome
Chlorhydrat des Rosanilins	Cl	32,2	32,7	26,00
Bromhydrat „ „	Br	51,28	52,37	45,20
Chlorhydrat des Hexamethylrosanilins . . .	Cl	26,47	27,46	22,16
Bromhydrat „ „ . . .	Br	45,92	45,94	39,14
Diamidotetramethyltriphenylcarbinol . . .			3 Atome	2 Atome
Chlorhydrat	Cl	23,44	24,34	17,7
Bromhydrat	Br	42,77	42,03	32,60

Die Zahlen zeigen, daſs das Triamidotriphenylcarbinol, methyliert oder nicht, Salze mit 4 Atomen Cl oder Br erzeugt, und daſs die Salze des Diamidotetramethyltriphenylcarbinols auf 2 Atome N 3 Atome Chlor oder Brom enthalten. Gegenüber den Säuren zeigen das Rosanilin und seine Verwandten zwei bestimmte Funktionen, eine Alkohol- und eine Aminfunktion. Der Vers. lehrt, daſs die Alkoholfunktion vorwaltet, indes modifiziert durch die NH_2-Gruppen. Die Aminfunktion kommt an zweiter Stelle. Nicht das Rosanilin ist ein Triamin, sondern diese Funktion gehört seinem Äther an, und infolge der Ggw. des Säureradikals im Mol. findet man den Amincharakter vermindert, und man begreift die verhältnismäſsige Unbeständigkeit der Salze. Die Feststellung der Thatsache, daſs 1 Mol. mit 3 Atomen N sich mit 4 Mol. Säure verbinden kann, zeigt, daſs die Farbstoffe der Rosanilingruppe Äther tertiärer, amidierter, aromatischer Alkohole sind. (Cr. **116**. 194—97. [30/1.*].) SACHSSE.

Hoogewerff und **van Dorp**, *Über die Bildung von Amidosäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren.* Schon öfter wurden durch Einw. von NH_3 auf Säureanhydride Amidosäuren erhalten, so von GOLDSCHMIDT (MCh. **10**. 156; **13**. 697) Cinchomeronamins. und Papaverinamins., von ANSCHÜTZ (**90**. II. 945) Maleïnamins., von PIUTTI (A. **227**. 185) Äthyl- und Diphenylphtalamins. In der Regel wandte man wasserfreies NH_3 an, einige Forscher auch Lsgg., wie LAURENT (Jahresber. **1847—48**. 589) u. MARIGNAC (A. **42**. 219), für die Darst. der Phtalamins. GRAEBE u. PICTET

(A. **247**. 302) erhielten bei der Auflösung von Phtalsäureanhydrid in äquivalenter Menge Methylamin ein saures Salz.

Vff. haben nun gefunden, daſs allgemein durch Einw. von wss. Ammoniak oder Aminbasen auf Säureanhydride Amidosäuren, resp. ihre Ammoniak- oder Aminsalze entstehen. Die günstigsten Bedingungen variieren nach der Natur der Säuren, doch muſs im allgemeinen die Ammoniak- oder Aminlsg. wenigstens 10%ig sein. Für Phtalaminsäure wird fein gepulvertes Anhydrid einer Lsg. von etwas mehr als 2 Mol. Base hinzugefügt und gut abgekühlt. Bei der Darst. von Campheramins. wird das Anhydrid in Ammoniak unter Erwärmen aufgelöst und fortwährend NH_3 eingeleitet. Bei dem Ausfällen der freien SS. muſs Erwärmung vermieden werden. — Nach dieser Methode wurden erhalten:

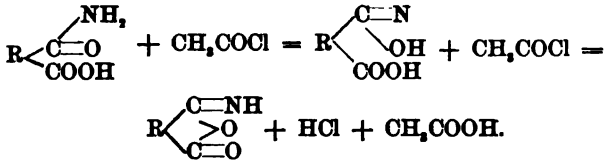
Aus Bernsteins.-Anhydrid:	Succinaminsäure
	Succinmethylaminsäure
	Succinbenzylaminsäure
Aus Brenzweins.-Anhydrid:	Pyrotartarbenzylaminsäure
Aus Phtals.-Anhydrid:	Phtalaminsäure
	Phtalmethylaminsäure
	Phtaläthylaminsäure
	Phtalbenzylaminsäure
Aus Hemipins.-Anhydrid:	Hemipinmethylaminsäure
Aus Chinolins.-Anhydrid:	Chinolinaminsäure
Aus Camphers.-Anhydrid:	Campheraminsäure
	Camphermethylaminsäure
	Campheräthylaminsäure
	Campherisobutylaminsäure
	Campherbenzylaminsäure

Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung:

$$R<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + 2R'H_2N = R<\begin{matrix}CO.NHR'\\CO.OH.R'H_2N\end{matrix}.$$

Da Camphers.-Anhydrid sich bei dieser Rk. wie andere Anhydride von Orthodicarbonsäuren verhält, so dürfte es auch zu dieser Klasse gehören. Die benötigten Amine wurden nach der von Vff. verbesserten (RPB. **5**. 252) HOFMANN'schen Methode, Einw. von Hypobromid (oder auch Chlorid) auf C-reichere Amide erhalten. (28. Jan. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

Hoogewerff und **van Dorp**, *Über die Isoimide der Camphersäure*. Bei der Einw. von Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid auf Amidosäuren sollte man die Bildung von Imiden erwarten, gemäſs der Bildung von Säureanhydriden aus Dicarbonsäuren. Vff. erhielten auf diesem Wege aus verschiedenen substituierten Campheraminsäuren (s. vorig. Ref.) nicht die erwarteten Imide, sondern HCl-haltige Verbb., die, rasch mit KOH behandelt, an Ä. Substanzen abgeben, welche isomer mit den Imiden sind. Bei Erhitzung über den F. gehen dieselben in die gewöhnlichen Imide über, beim Auflösen in W. werden die Amidosäuren regeneriert, bei Einw. von Aminen erhält man glatt substituierte Diamide, welche aus den wahren Imiden nur schwer erhalten werden können. — Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Phtalamins. entstand die früher (**92**. II. 708) beschriebene Orthocyanbenzoësäure, aus Phtalmethylaminsäure dagegen ein den obigen Verbb. in ihren Eigenschaften entsprechender Körper, welche Vf. als die bisher unbekannten Isoimide anspricht. — Aus der Campheraminsäure selbst wurde eine der Orthocyanbenzoësäure entsprechende „*Cyanlauronsäure*", $C_8H_{14}<\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$, erhalten. Vf. glaubt, folgenden Reaktionsverlauf annehmen zu sollen:

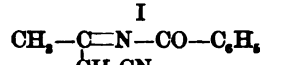


Nur die im NH substituierten Isoimide sind beständig, die nicht substituierten lagern sich sofort in die Cyancarbonsäuren um. Vff. setzen ihre Unterss. fort. (28. Jan. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

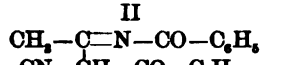
P. S. Burns, *Beiträge zur Kenntnis der polymeren Nitrile.* VII. Abhandlung. *Chemisches Verhalten einiger dimolekularen Nitrile.* Die Unters. betrifft die Einw. von Säurechloriden, Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Dinitrile, und werden hierbei hinsichtlich der Nomenklatur auf Vorschlag von E. VON MEYER statt der rationellen Namen: „Imidopropionylcyanäthyl" und „Imidoacetylcyanmethyl" die kürzeren „Dipropionyl" und „Diacetonitril" gebraucht. 1. Diacetonitril und Benzoacetonitril verhalten sich unter genau denselben Bedingungen gegen *Benzoylchlorid* verschieden, indem das erstere sowohl ein Mono- (I) als auch ein Dibenzoylderivat (II), das Benzoacetonitril dagegen nur ein Monobenzoylderivat (III) giebt. Letzteres ist sehr beständig und offenbar vom Monobenzoyldiacetonitril verschieden konstituiert.

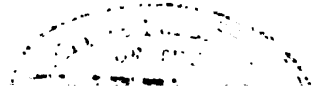
Entsprechend dem Benzoacetonitril bildet das Dipropionitril auch nur ein, und zwar ebenfalls gleich beständiges Monobenzoylderivat (III). Ein Isomeres (IV) des letzteren entsteht durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Äthylidengruppe $CH(CH_3)$ des Dipropionitrils durch Benzoyl. — Verbb. a. *Monobenzoyldiacetonitril* (I), $C_{11}H_{10}N_2O$ (F. 82°, weiße Nadeln aus h. A.; ll. in A., Ä., Bzl.), aus Benzoësäureäthylester (7,9 g), Natriumäthylat (4 g in trocknem Ä.) und Diacetonitril, $C_4H_4N_2$ (4,1 g in Ä.); wird beim Kochen mit Salzsäure in Cyanaceton, Ammoniak und Benzoësäure gespalten. — b. *Dibenzoyldiacetonitril* (II), $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (F. 158°, gelblich weiße Nadeln aus h. A.; ll. in h. A., swl. in k. A.; unl. in W.), aus Diacetonitril (1 Mol. in trocknem Ä.) und Benzoylchlorid (2 Mol.); wird durch Schwefelsäure in Benzoësäure, Essigsäure, Acetophenon, Kohlendioxyd und Ammoniak, ferner durch alkohol. Kalilauge in *α-Cyanbenzoylaceton*, $CH_3.CO.CH(CN).COC_6H_5$ (F. 74°, Nadeln aus wenig h. A.), gespalten, und entspricht auch das Verhalten gegen alkohol. Ammoniak und gegen Phenylhydrazin der Konstitution (II) desselben. Es ist hier außer dem Imidwasserstoffatom auch noch ein *Methylenwasserstoffatom* durch Benzoyl direkt substituiert, ein einzigartiges Verhalten in der chemischen Litteratur. — c. *Benzoylbenzoacetodinitril* (III), $C_{18}H_{12}N_2O$ (F. 250°, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln aus Eg.; unl. in Ä., A.; l. in Bzl., CS_2), aus Dipropionitril u. Benzoylchlorid, wird von konz. Salzsäure oder Kalilauge bei 160° nicht angegriffen und vereinigt sich nicht, wie das Benzoyldipropionitril mit Säuren zu Salzen. — d. *Benzoyldipropionitril* (IV), $C_{13}H_{14}N_2O$ (F. 199°, Nadeln aus h. A.; unl. in W., Ä.; ll. in h. A. Säuren), aus Dipropionitril (1 Mol.) und Benzoylchlorid (1 Mol.) in Ä., ein sehr beständiger Körper, wird durch konz. Salzsäure oder Kalilauge bei 160° nicht angegriffen, giebt kein Oxim u. kein Hydrazon, liefert mit PCl_5 den Körper $C_{13}H_{13}N_2Cl$ (F. 97°, Nadeln aus A. u. PAe.), mit HCl das Salz $C_{13}H_{14}N_2O.HCl$ (F. 225°, weiße Nadeln aus absolutem A. mittels Ä.) etc. — e. *Isobenzoyldipropionitril* (V), $C_6H_9N_2.C_6H_5CO$ (strohgelbes Öl), aus Natriumdipropionitril (in PÄe.) u. Benzoylchlorid (in PAe.).

I



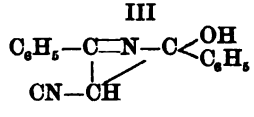
II



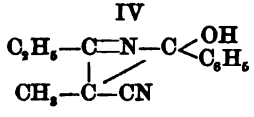


2. *Acetylchlorid* wirkt auf Diacetonitril nicht substituierend ein, sondern bildet eine durch W. zersetzbare Verb. (HOLTZWART **89**. I. 623) von 2 Mol. Diacetonitril u. 1 Mol. Acetylchlorid. — Auf Dipropionitril wirkt Acetylchlorid ähnlich wie Benzoylchlorid unter Bildung von *Acetyldipropionitril*, $C_6H_9N_2COCH_3$ (fast farbloses Öl, unl. in W., ll. in Säuren).

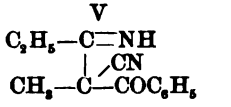
III



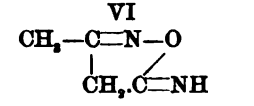
IV



V



VI



3. Salzsaures Hydroxylamin giebt mit Diacetonitril ein wahres Oxim, das *Cyanacetoxim*, $CH_3—C(NOH)—CH_2—CN$ (F. 96°, Nadeln, swl. in k. W.; ll. in Ä., A., h. Bzl.), welches beim Erhitzen mit W. in das isomere *Methylisoxazolonimid*, (VI), $C_4H_6N_2O$ (F. 84°, Prismen aus W., federförmige Krystalle aus Bzl.; ll. in W., A., Ä., Bzl.) umgewandelt wird.

4. Dipropionitril, resp. Benzoacetodinitril gelben mit salzsaurem Hydroxylamin sofort Imidoisoxazolonderivate, nämlich: a. *Phenylisoxazolonimid*, $C_9H_8N_2O$ (F. 111°, Nadeln aus h. Bzl.; l. in h. W., A., Ä.), aus Benzoacetodinitril. — b. *Oximidodipropionitril*, $C_6H_{10}N_2O$ (F. 42°, Prismen aus Ä. mittels PAe.; unl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl.). (Letzterer von HANRIOT aus Hydroxylamin u. Propionylpropionitril dargestellte Körper wird von HANRIOT für Amidomethyläthylisoxazol gehalten.

5. Mit Phenylhydrazin geben sowohl Diacetonitril als auch Benzoacetodinitril Hydrazone, nämlich: a. *Cyanacetonhydrazon*, $C_4H_5N_2NHC_6H_5$ (F. 97°, prismatische Nadeln aus A.), mittels Diacetonitril. — b. *Cyanacetophenonhydrazon*, $C_9H_7N_2NH.C_6H_5$ (F. 121°, prismatische Nadeln aus A.), mittels Benzoacetodinitril. (Jpr. [2.] **47**. 105—34. 30/1. Leipzig. Chem. Lab. von E. v. MEYER.) WACHTER.

A. Haller und **A. Guyot**, *Über die Benzoate und m-Nitrobenzoate von Diazoamidobenzol und p-Diazoamidotoluol.* Zur Darst. von organischen Salzen des Diazobenzols wurde nach der Methode von KNÖVENAGEL (**90**. II. 878) Benzoësäure oder m-Nitrobenzoësäure mit Anilin oder Toluidin in alkoh. Lsg. gemischt und mit Amylnitrit behandelt. Dabei entstehen aber nicht die Diazosalze, z. B. $C_6H_5.CO_2.N_2.C_6H_5$, sondern durch Einw. dieser Körper auf die Amine *Diazoamidoverbindungen*, z. B. $C_6H_5.CO_2H.HN<^{N_2C_6H_5}_{C_6H_5}$. Es ist gleichgültig, ob man 1 oder $^1/_2$ Mol. Amylnitrit verwendet, doch erhält man im letzteren Falle weniger Zersetzungsprodukte. Es wurden dargestellt die Benzoate von Diazoamidobenzol, gelbe Nadeln, F. 91°, und von p-Diazoamidotoluol, sowie die m-Nitrobenzoate dieser Diazoamidoverbb. Diese Salze zers. sich beim Kochen mit verd. HCl in Stickstoff, Benzoësäure, resp. m-Nitrobenzoësäure, Anilin, resp. p-Toluidin und Phenol, resp. p-Kresol. Bei dem Vers., das Acetat, Formiat oder o-Toluat des Diazoamidobenzols darzustellen, wurde nur Diazoamidobenzol, aber nicht ein Salz desselben erhalten. Durch Einw. von Amylnitrit auf ein Gemisch von Cyanessigäther oder Acetessigäther und p-Toluidin entsteht nur Diazoamidotoluol. (Cr. **116**. 353—55. 20/2.) BODLÄNDER.

Attilio Purgotti, *Einwirkung von Schwefelnatrium auf o-Diazophenolchlorid.* Bringt man etwas o-Diazophenolchlorid zu einer Lsg. von Schwefelnatrium, so tritt eine sehr energische Rk. mit starker Gasentwicklung ein. Das Prod. der Rk. ist schwierig zu reinigen, indes gelang es Vf., daraus eine kleine Menge schöner, seiden-

glänzender Krystallnadeln zu isolieren, deren Analyse zu der Formel $C_{12}H_{10}O_2S_3$ führte. Die Verb. muſs nach ihrer Herkunft als *o-Dioxytrithiobenzol* von der Strukturformel $\begin{matrix}HO.C_6H_4.S\\HO.C_6H_4.S\end{matrix}\!\!>\!S$ aufgefaſst werden. Die Einw. von nascierendem H auf die Verb. bestätigt diese Auffassung, denn man erhält dabei unter Entw. von H_2S eine Spaltung in zwei Mol. *o-Oxyphenylmerkaptan*, $HO.C_6H_4.HS$, das HAITINGER durch Einw. von Na-Amalgam auf o-Dioxyphenyldisulfid dargestellt hat. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Na-Acetat auf o-Dioxytrithiobenzol entsteht das *o-Diacetyldioxytrithiobenzol*, $(CH_3CO.O.C_6H_4S)_2S$, eine gelbliche, etwas klebrige Substanz. (Gz. **22**. II. 614—20. 31/12. 92. Pavia.) SACHSSE.

Ad. Claus, *CXVI. Zur Theorie der Oxime.* Nach den Unterss. von MINUNNI und ORTOLEVA (**92**. II. 906) wirkt Phenylhydrazin auf beide Benzilmonoxime weder beim Erhitzen mit einem Lösungsmittel, noch beim Erhitzen der trocknen Gemische auf 100° (Wasserbad), und tritt Umsetzung unter Ausschluſs eines Lösungsmittels erst bei 110—120° ein. Hierbei entsteht aus beiden Isomeren (1 Mol. Oxim und 2 Mol. Phenylhydrazin) das nämliche Benzildihydrazon, indem bei dem α-Monoxim eine Umlagerung in das γ-Isomere vorhergeht. — Die von MINUNNI u. ORTOLEVA aus dieser Rk. dem γ-Benzilmonoxim zugeschriebene „normale" Strukturformel (I) erscheint nach Vf. gerade durch den Reaktionsverlauf als ausgeschlossen, da ein Monoxim von solcher Konstitution mit einem Molekül des Hydrazins nach folgender Gleichung leicht in Umsetzung treten würde:

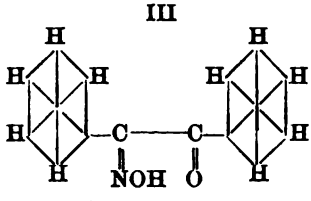
$$\begin{matrix}\text{I}\\ C_6H_5-C{=}NOH\\ |\\ C_6H_5-C{=}O\end{matrix} + H_2N-NH.C_6H_5 = H_2O + \begin{matrix}C_6H_5-C{=}NOH\\ |\\ C_6H_5-C:N-NHC_6H_5\end{matrix}$$

vorausgesetzt, daſs nicht bei oder vor der Umsetzungstemperatur eine Umlagerung in den Strukturbeziehungen eintritt. Daſs dieses Phenylhydrazoxim des Benzils aus keinem der beiden Benzilmonoxime erhalten wird, spricht direkt für die Ansicht des Vf., daſs in dem unbeständigen α-Benzilmonoxim das wirkliche vom Benzil sich ableitende Monoximketon vorliegt. Das durch Umlagerung des letzteren entstandene γ-Benzilmonoxim enthält einen unveränderten Carbonylrest ($C{=}O$) nicht mehr, indem sich letzterer mit der Oximgruppe ($C{=}NOH$) umgesetzt hat. Ein solches γ-Benzilmonoxim (II) erscheint als beständig u. setzt sich, entsprechend dem Nitrosoalkohol, bei energischerer Einw. nach folgender Gleichung mit Phenylhydrazin um:

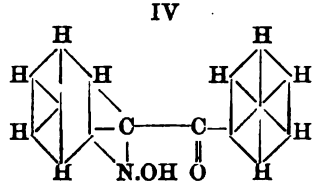
$$\begin{matrix}\text{II}\\ C_6H_5-C-NO\\ \|\\ C_6H_5-C-OH\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N.NHC_6H_5\\ \\ H_2N.NHC_6H_5\end{matrix} = H_2NOH + H_2O + \begin{matrix}C_6H_5-C-N.NHC_6H_5\\ \|\quad\ |\\ C_6H_5-C-N.NHC_6H_5.\end{matrix}$$

Die Konstitution des α-Benzilmonoxim entspricht entweder (III) oder (IV), d. h. einem Schema ohne oder mit Wechselbindung zwischen der Ketoximgruppe und dem ihr benachbarten Benzolkern.

III



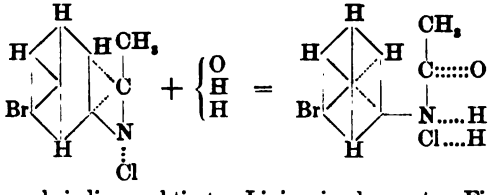
IV



Eine drite isomere Verb., welche der für das α-Benzilmonoxim ausgeschlossenen Formel entspräche, kennen wir nicht. — Im Gegensatz zu diesen Ansichten des Vfs.

soll nach MINUNNI und ORTOLEVA der Unterschied der beiden (α- und γ-) Benzilmonoxime gerade darin bestehen, daſs in dem einen ein Bindungsaustausch zwischen der Oximgruppe und dem Benzolrest stattgefunden hat, in dem anderen nicht, und soll der erstere Fall die unbeständige α-Verb., also den labileren Bindungszustand repräsentieren. — Vf. verwahrt sich ausdrücklich gegen jeden Zusammenhang mit einer derartigen Anschauung, welche kaum mehr einen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit erheben kann. Eine Wechselwirkung der doppelten Bindung des normalen Oximrestes (=C=NOH) mit anderen doppelten Bindungen oder mit den inneren Bindungen aromatischer Kerne hat nur dann einen Sinn, wenn mit dem Eintreten eines solchen Bindungsaustausches der betr. Verb., soweit es sich um ihre Eigenschaft als Stickstoffsauerstoffverb. handelt, eine gröſsere Beständigkeit verliehen wird.

Die Gesetzmäſsigkeit, nach welcher die Oxime der gemischten fettaromatischen Ketone bei der BECKMANN'schen Umlagerung immer nur Fettsäureanilide entstehen lassen, brachte Vf. (**92**. I. 854) auf den Gedanken, daſs auch schon in den Ketoximen eine direkte Verb. des Oximstickstoffes mit dem aromatischen Reste vorhanden sein möchte, und führte die Ausdehnung dieser Idee auf die rein aromatischen Ketoxime zu dem Schluſs, daſs die Erklärung der fraglichen Umlagerung nicht nach den Formeln von MINUNNI gegeben werden kann. Unter der Voraussetzung, daſs bei der Einw. von PCl_5 die Hydroxylgruppe des Oxims durch Chlor ersetzt, bei Einw. von konz. H_2SO_4 in ein Salz übergeführt wird, kann die BECKMANN'sche Umlagerung nach Vf. z. B. für m-Bromphenylmethylketoxim nach dem Schema:

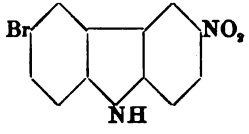


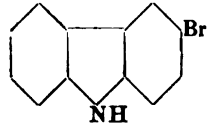
dargestellt werden, wobei die punktierten Linien in der ersten Figur die sich bei der Umsetzung lösenden, in der zweiten Figur die sich neuschlieſsenden Bindungen ausdrücken. — Nach Besprechung der MINUNNI'schen Ansichten kommt Vf. zum Schluſs, daſs er jene Anschauungen weit überschätzte, als das diesen zu Grunde liegende Prinzip als das gleiche von ihm entwickelte anerkannt wurde. (Jpr. [2.] **47**. 139—51. 30/1. [Dez. 1892.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.) WACHTER.

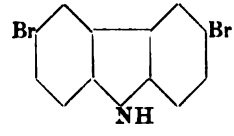
G. Mazzara und **A. Leonardi**, *Neue Untersuchungen über das Carbazol. Benzoylbromcarbazol*, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3Br\end{matrix}\!>\!N.COC_6H_5$, dargestellt durch Einw. von Brom auf Benzoylcarbazol, beide in essigsaurer Lsg. Man erhält Krystalle, die aus Essigsäure u. dann aus A. umkrystallisiert werden, wobei ein kleiner Rückstand bleibt (s. unten). Aus der alkohol. Lsg. scheiden sich weiſse, in gröſseren Massen etwas gelblich erscheinende Krystalle ab, die bei 124—125° schm. Bei Verseifung des Benzoylbromcarbazols mit 5%iger Kalilauge erhält man ein *Bromcarbazol*, das auch nach vielen Krystallisationen eine schöne rötliche Färbung beibehält, welche erst durch Tierkohle entfernt werden kann. Dieses bei 199° schm. Bromcarbazol ist mit dem Bromcarbazol von CIAMICIAN und SILBER identisch. *Benzoyldibromcarbazol*, $\begin{matrix}C_6H_3Br\\C_6H_3Br\end{matrix}\!>\!N.COC_6H_5$, wird als Nebenprodukt bei der Darstellung der Monobromverb. als der in A. wl. Rückstand erhalten, kann aber auch direkt wie die Monobromverb. bei Einw. eines gröſseren Bromüberschusses dargestellt werden. Die Verb. bildet farblose Krystalle, die bei 215—216° schm. Durch Verseifung erhält man daraus das *Dibromcarbazol*, $\begin{matrix}C_6H_3Br\\C_6H_3Br\end{matrix}\!>\!NH$, farblose Krystalle, die bei 212—213° schm.

Benzoylnitrobromcarbazol, $\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\C_6H_3Br\end{matrix}>N.COC_6H_5$, dargestellt durch Nitrieren der Monobromverb., bildet kleine, glänzende, gelbe Nadeln, die bei 267—268° schm. Durch Verseifung entsteht daraus das *Nitrobromcarbazol*, $\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\C_6H_3Br\end{matrix}>NH$, dunkelgelbe Nadeln, die bei 288—289° schm.

Acetylnitrobromcarbazol, $\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\C_6H_3Br\end{matrix}>N.COCH_3$. Das Nitrobromcarbazol wird längere Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 200—220° erhitzt. Die Verb. bildet kleine, weifse Nadeln, die am Lichte schnell gelbrot werden, F. 236—237°. — *Einw. von Brom auf Benzoylnitrocarbazol.* Bei Anwendung äquimolekularer Mengen entsteht ein Benzoylnitrobromcarbazol, das mit dem oben beschriebenen identisch ist. Auch das daraus durch Verseifung entstehende Nitrobromcarbazol u. das aus diesem wieder entstehende Acetylnitrobromcarbazol sind mit den oben beschriebenen identisch. Als wahrscheinlichste Strukturformeln für das Bromnitro-, Monobrom- und Dibromcarbazol geben Vff. die folgenden:







(Gz. **22**. II. 569—82. 31/12. 92. Parma.) SACHSSE.

Attilio Purgotti, *Reduktion des Benzilhydrazons.* POLONOWSKA hat (**88**. 404) bei der Unters. der Einw. von nascierendem H auf die Benziloxime gefunden, dafs aus dem Diphenylglyoxim Tetraphenylaldin und ein anderes Prod. entsteht, das für Diphenyläthylendiamin gehalten wurde. Vf. hat die Unters. der Reduktion des Benzilhydrazons begonnen, teils um festzustellen, ob die Rk. von TAFEL auch unter diesen Umständen eintritt, teils zu dem Zweck, das Diphenyläthylendiamin zu erhalten, das bisher noch nicht bekannt war. Wegen der geringen Löslichkeit des Benzilhydrazons in A. wurde dasselbe nicht in alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam und Essigsäure reduziert, sondern in Essigätherlsg. mit Zinkpulver und Essigsäure. Bei der Reduktion entsteht Ammoniak und eine Base, deren Zus. der Formel $C_{14}H_{15}N$ und nicht der des Diphenyläthylendiamins, $C_{14}H_{16}N_2$, entspricht. Vf. glaubt, dafs die Rk. in zwei Phasen verläuft, indem zunächst aus dem Benzilhydrazon Diphenyläthylendiamin entsteht (I), und dieses dann weiter unter Abspaltung von NH_3 in die Base $C_{14}H_{15}N$ umgewandelt wird (II).

$$\text{I}\quad \begin{matrix}C_6H_5.C{=}N.NHC_6H_5\\C_6H_5.C{=}N.NHC_6H_5\end{matrix} + 8H = 2C_6H_5NH_2 + \begin{matrix}C_6H_5.CHNH_2\\C_6H_5.CHNH_2\end{matrix}.$$

$$\text{II}\quad \begin{matrix}C_6H_5.CHNH_2\\C_6H_5.CHNH_2\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}C_6H_5\,CH_2\\C_6H_5\,CHNH_2\end{matrix} + NH_3.$$

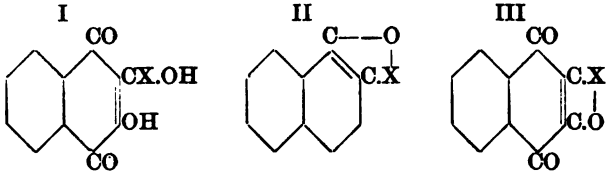
(Gz. **22**. II. 611—13. 31/12. 92. Pavia.) SACHSSE.

Bouchardat und **Oliviero**, *Einwirkung von Essigsäure und Ameisensäure auf Terpentinöl.* BOUCHARDAT hat gemeinsam mit LAFONT die Einw. von krystallisierender Essigsäure auf Terpentinöl in der Kälte und bei 100°, 150° u. 200° untersucht. Es wurde dabei gezeigt, dafs sich in der Kälte und bei 100° ein Gemisch von linksdrehendem Terpilen u. den Acetaten von Terpilenol, Borneol u. Isoborneol bildet. Bei 150° und 200° bildet sich kein Terpilenolacetat, die anderen Produkte bleiben bestehen. Vff. haben nun zunächst den Einfluſs untersucht, den wachsende Mengen von W. auf das Gemisch von Essigsäure und Terpentinöl ausüben. Die Ge-

schwindigkeit der Verb. zwischen dem KW-stoff und der Säure wird dadurch sehr vermindert, indes bleiben die Produkte dieselben. Das aus der Verb. der Säure mit dem KW-stoff entstehende Prod. wurde durch Dest. im Vakuum isoliert, es bestand aus Terpilenolacetat, das beim Verseifen reines Terpilenol von dem Rotationsvermögen —80° und dem F. +33° gab. Die Ggw. von Borneol und Isoborneol konnte nicht nachgewiesen werden, der Zusatz von W. zur Säure hat demnach die Natur der entstandenen Produkte geändert. — Die Einw. der Ameisensäure auf Terpentinöl bei Ggw. von W. ist viel heftiger. Es entsteht reichlich Terpin, das bei Anwendung von Essigsäure nur in sehr geringer Menge beobachtet wurde. (Cr. **116**. 257—59. [6/2.*].)

SACHSSE.

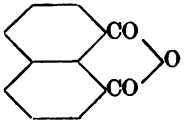
Samuel C. Hooker, *Die Umwandlung von p- in o-Chinonderivate.* In der Lapachol- und anderen Gruppen werden Derivate des α-Naphtochinons vom Typus I leichter durch die Einw. von Säuren in Anhydride verwandelt, die sich vom β-Naphtochinon II ableiten, als in solche vom α-Chinontypus III.



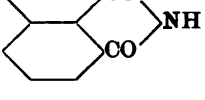
So wird das von ZINCKE u. THALÉN (**88**. 1157) dargestellte Benzal-dis-hydroxy-α-naphtochinon quantitativ in ein vom β-Chinon abgeleitetes Anhydrid verwandelt, und auch eine Reihe ähnlicher Verbb. wurde dargestellt. Wie bei den β-Lapachonen gelingt auch bei anderen β-Chinonanhydriden die umgekehrte Umwandlung in α-Chinonderivate leicht durch Kochen mit verd. Kalilauge. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 93. 24/2.)

BODLÄNDER.

G. F. Jaubert, *Untersuchungen über die Naphtalsäure und ihre Derivate.* Um zu untersuchen, ob die Naphtalsäure, welche beim Erhitzen auf 180° in *Naphtalanhydrid*, nebenstehende Formel, übergeht, auch in ihren Derivaten sich der Phtalsäure analog verhält, stellte der Vf. die Säure durch Oxydation von 25 g Acenaphten mit 150 g Kaliumdichromat in 300 ccm Eg. dar. Man säuert das Oxydationsprodukt an, filtriert, nimmt den Nd. in 5%iger Natronlauge auf, wodurch die Naphtalsäure gelöst wird, während Nebenprodukte der Oxydation unl. sind, und krystallisiert aus h. HNO_3, D. 1,48. Hierbei scheidet sich ein Teil der Naphtalsäure als Anhydrid aus; aus der Mutterlauge wird Naphtalsäure durch Verdünnung mit W. gefällt und durch Erhitzen auf 180° in das Anhydrid verwandelt. Letzteres hat F. 274°, ist fast unl. in W., sehr wl. in Ä. und Bzl., wl. in h. A. und krystallisiert daraus in weifsen Nadeln. Die Naphtalsäure und ihr Anhydrid sind sehr beständig und werden durch Chlor, PCl_5 oder SCl_2 nicht angegriffen.



Mit Ammoniak giebt das Anhydrid *Naphtalimid*, nebenstehende Formel, welches bei 300° schm. u. aus kalter, konz. HNO_3 umkrystallisiert werden kann. Der Imidwasserstoff kann durch Metalle ersetzt werden. Das Kalium- u. Natriumsalz wurden analysiert. Ersteres giebt mit Jodmethyl *Methylnaphtalimid*, F.



205°, $C_{10}H_6{<}^{CO}_{CO}{>}NCH_3$. Der Äthyläther hat F. 148°, der Phenyläther, F. 202°, der Benzyläther, F. 196,6°, der o-Tolyläther, F. 214,2°. Mit Hydroxylamin giebt Naphtal-

anhydrid Naphtaloxim, $C_{10}H_6(CO)_2N.OH$, F. 284°, welches farblos ist, während ihre bei Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle entstehenden Salze rote, braune oder gelbe Farbe haben. Das Bariumsalz krystallisiert mit einem Mol. $BaCl_2$, das Bleisalz mit drei Mol. W., das Natrium-, Kalium- und Silbersalz wasserfrei. Die Äther sind farblos. Der Methyläther hat F. 211°, der Äthyläther F. 160°. Durch Behandlung des Natriumsalzes mit alkoh. Natronlauge eine der Anthranilsäure analoge Verb. darzustellen, gelang nicht, vielmehr wurde bei der Rk. nur Naphtalsäureanhydrid erhalten.

Mit Phenylhydrazin reagiert das Anhydrid ähnlich wie Phtalsäureanhydrid. Das Naphtalphenylhydrazon, $C_{10}H_6(CO)_2N.NH.C_6H_5$, hat F. 218,5°, und der Wasserstoff der Hydrazingruppe kann leicht durch die Acetyl-, Benzoyl- oder Nitrosogruppe ersetzt werden; das Acetylderivat schm. bei 230°, das Benzoylderivat bei 230,5°. Durch Reduktion von Naphtalimid ein dem Phtalid analoges Produkt darzustellen, gelang nicht, dagegen wurde bei Behandlung von Naphtalphenylhydrazon mit Zink oder Zinn und HCl das Hydrazon des Oxynaphtalids erhalten, welches mit dem von Gräbe und Gfeller (**92**. I. 631) dargestellten Prod. identisch ist. (AGen. **29**. 141—61. Febr. Genf. Lab. v. Gräbe.) Bodländer.

Samuel C. Hooker und **A. D. Gray**. *Dibrom-β-lapachon.* Das bei der Darst. von Brom-β-lapachon aus Lapachol als Nebenprod. erhaltene Dibrom-β-lapachon (**92**. II. 219. 719) entsteht nicht durch Einw. von Brom auf reines Brom-β-lapachon. Dagegen kann man durch Brom in Ggw. von HBr das Mono- in das Dibromderivat verwandeln, indem HBr mit Brom u. dem Monoderivat ein unbeständiges Additionsprodukt bildet, das allmählich in Dibrom-β-lapachon übergeht. Von letzterem werden mehrere Derivate beschrieben. (LChS. [19/1.*]; ChN. **67**. 93. 24/2.) Bodländer.

A. Volpi, *Ein neues Akridin und eine Akridylpropionsäure.* In einer früheren Mitteilung (**91**. II. 938) hat Vf. ein Pentadecylakridin als Kondensationsprodukt der Palmitinsäure mit Diphenylamin bei Ggw. von Chlorzink beschrieben. Die Rk. tritt auch mit Stearinsäure ein, wobei man die Base $C_{30}H_{43}N$ erhält. Dieselbe krystallisiert aus A. in feinen Nadeln, die sich in Berührung mit sauren Dämpfen leicht dunkel färben und auch am Lichte veränderlich sind. Die alkoh. Lsg. der Base zeigt blaue, die ihrer Salze grüne Fluoreszenz. W. zersetzt die Salze. F. 69—70°. Das Chlorhydrat der Base $C_{30}H_{43}N.HCl$ bildet gelbe Krystalle, das Chloroplatinat, $(C_{30}H_{43}N.HCl)PtCl_4$, bildet citronengelbe Krystalle, die bei 190° schmelzen. Das Sulfat schm. bei 149°. Seine Zus. ist $C_{30}H_{43}N.H_2SO_4$. W. zersetzt die Verbindung namentlich in der Wärme.

Akridylpropionsäure, $(C_{13}H_9N)C_2H_4COOH$, wird durch Kondensation der Bernsteinsäure mit Diphenylamin erhalten nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>NH = C_6H_4<\begin{matrix}C.C_2H_4.COOH\\|\\N\end{matrix}>C_6H_4 + 2H_2O.$$

Zur Reinigung führt man die Säure in das Na-Salz über und zers. dessen wss. Lsg. mit CO_2. Man erhält so die Säure in Form eines gelblichen, krystallinischen Pulvers, das in W. unl. und auch in A. swl. ist und bei 300° noch nicht schm. In verd. Säuren und Alkalien l. sich die Substanz auf, die saure Lsg. hat grüne, die alkal. Lsg. blaue Fluoreszenz. Das *Natronsalz* der Säure $C_{16}H_{12}NO_2.Na.2^1/_2H_2O$ krystallisiert und ist in W. ll., die konz. Lsg. sieht hellgelb aus und zeigt blaue Fluoreszenz. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{12}NO_2Ag$, bildet hellgelbe, in W. wl. Flocken. Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{13}NO_2.HCl$, wird aus einer konz. Lsg. des Na-Salzes auf Zusatz von HCl gefällt und aus A. umkrystallisiert. Die Krystalle sind gelb, werden bei 240° braun und schm. bei 268° unter Zers. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{13}NO_2.HCl)_2$

$PtCl_4$, erhält man sowohl aus der wss., als aus der alkoh. Lsg. auf Zusatz von Platinchlorid. (Gz. **22**. II. 549—56. 31/12. 92. Padua.) SACHSSE.

P. C. Plugge, *Beitrag zur Kenntnis des Cerberins.* (Ar. **231**. 10—34. — C. **93**. I. 426.) ARENDT.

Pharmazeutische Chemie.

L. Friedländer, *Zur Beurteilung von Pepsinen.* Nur die englische und die spanische Pharmakopöe geben spezielle Verfahren zur Darst. von Pepsin an, während alle anderen Pharmakopöen die Darst. des Pepsins dem Fabrikanten überlassen und sich auf die Beschreibung und Prüfung des fertigen Präparates beschränken. Die Verff. zur Darst. lassen sich in 3 Gruppen einteilen: 1. Eintrocknen des rohen Magenschleimes; 2. Fällung des Pepsins aus der Maceration und Verarbeitung des ungereinigten Präzipitates; 3. Verf. wie 2 und Reinigung des erhaltenen Präzipitates. Die Darst. des Pepsins, welche PORTES als das deutsche Verf. ansieht, durch Fällen desselben mit $Ca_2P_2O_8$, bezw. Cholesterin, wird in praxi nicht ausgeführt. Die grofse Verschiedenheit der Pepsine des Handels beruht nicht allein auf der Verschiedenheit der Darst., sondern vornehmlich in den aufserordentlich abweichenden Anforderungen, welche die einzelnen Landespharmakopöen dem Fabrikanten als Richtschnur hinstellen. Die Forderung der französischen Pharmakopöe, dafs sich ein Pepsin in W., bezw. in angesäuertem W. vollständig lösen müsse, hält Vf. für vollkommen berechtigt, wird aber von den meisten Handelpräparaten nicht erfüllt, da diese neben anorganischen Salzen Reste animalischer Häute, Pepton, Hemialbumose, Syntonin etc. enthalten, welche an sich keine Pepsinwirkung besitzen, ja sogar die Verdauungskraft der Pepsine im Laufe der Zeit beeinträchtigen oder gar aufheben können. Die deutschen Pepsinpräparate übertreffen, entgegen der Behandlung von PORTES, die französischen offiziellen Präparate in Substanz wie in Lsg. bei weitem, wenn erstere auch nicht immer völlig l. in W. sind; denn die französischen offiziellen Pepsine besitzen nur ein Fünftel der Stärke der deutschen milchzuckerhaltigen Pepsine und werden von den starken milchzuckerfreien Pepsinen noch weit mehr übertroffen.

Zur *Darstellung eines völlig wasserlöslichen Pepsins* entfernt Vf. die organischen Verunreinigungen durch Filtration und die anorganischen Salze durch Dialyse. Ganz reines milchzuckerfreies Pepsin vermochte das 4000fache seines Gewichtes an Eiweifs zu verdauen, und Vf. glaubt, dafs sich die Peptonisationskraft noch steigern lasse.

Bei der *Prüfung des Pepsins auf Verdauungskraft* walten betr. der Dauer des Vers. in den verschiedenen Pharmakopöen grofse Unterschiede ob: die Pharm. Helv. und Hung. lassen den Vers. 3 Tage andauern, die Pharm. Brit. 30 Minuten, die Pharm. Germ. 1 Stunde, alle übrigen 6 Stunden. Vf. hält eine sechsstündige Versuchsdauer für allein richtig und verlangt, dafs nach Ablauf dieser Zeit die geforderte Menge Eiweifs nicht nur gelöst, sondern auch völlig peptonisiert sei. Eine bestimmte Menge Pepsin wird mit HCl-haltigem W. gel. und das Filtrat dieser Lsg. mit der entsprechenden Menge fl. Hühnereiweifses, resp. einer Lsg. von trockenem Eiweifs 6 Stunden hindurch bei 50° digeriert. Nach Verlauf dieser Zeit darf HNO_3 in der Fl. keine Trübung erzeugen. — Zum Schlusse weist Vf. gegenüber PORTES noch nachdrücklich darauf hin, dafs die Peptonisationsfähigkeit des Pepsins durch die Ggw. sehr geringer Mengen von A. nicht beeinträchtigt wird, dafs aber bei Ggw. von 10% A. und darüber das Pepsin teilweise oder ganz unwirksam wird. (PZtg. **38**. 71—72. Berlin. SIMON's Apotheke.) HEFELMANN.

Heinrich Hirzel, *Adeps Lanae. Reines neutrales Wollfett.* Wollfett wurde zu kosmetischen Zwecken bereits im Altertum unter dem Namen Ösipus benutzt und hochgeschätzt, war aber dann völlig vergessen worden, bis LIEBREICH vor etwas 10

bis 12 Jahren auf die wertvollen Eigenschaften desselben aufmerksam machte. Unter dem Namen Wollfett versteht man ein rohes Wollfett, das aus den Wollwaschwässern in Verb. mit den aus der Waschseife stammenden Fettsäuren als ein übelriechendes, dunkelgefärbtes Produkt abgeschieden wird. LIEBREICH gelang es, aus dem rohen Wollfett durch Abscheidung der darin enthaltenen Fettsäuren, sowie verschiedener seifenartiger, übelriechender und mineralischer Beimengungen ein ziemlich reines und neutrales Wollfett darzustellen, das er mit 25% W. zusammenknetete, um daraus eine Wollsalbe, die er Lanolin nannte, zu gewinnen. LIEBREICH's Lanolin wird unter Patentschutz von von der Firma BENNO JAFFÉ und DARMSTÄDTER in Martinikenfelde bei Berlin in den Handel gebracht.

Es giebt jedoch eine grofse Menge wertvoller Wollfettpräparate, die sich mit wasserhaltigem Wollfett, Lanolin, nicht herstellen lassen, woraus hervorgeht, dafs nicht die Mischung aus W. und Wollfett, sondern das reine neutrale Wollfett selbst die charakteristische wertvolle Wirkung ausübt. Nach Ansicht Vfs. ist es falsch, von einer Lanolinpomade zu reden, da gute Pomaden nie mit wasserhaltigen Produkten vermischt werden, u. nicht das wasserhaltige Lanolin, sondern nur reines Wollfett enthalten. Das Lanolinum anhydricum obiger Firma ist kein Lanolinpräparat, sondern nur Wollfett ohne W. Die Darst. des Wollfettes ist in dem Patente LIEBREICH's nicht geschützt.

Unter dem Namen *Adeps lanae* oder *reines neutrales Wollfett* bringt die Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei in Bremen ein Prod. von einer bisher unerreichten vorzüglichen Beschaffenheit in den Handel, das nach Ansicht Vfs. sogar zur Darst. feiner Parfümeriefabrikate geeignet ist. Es ist mattgelb, etwas durchscheinend, homogen, bei Zimmertemperatur weich, beim Verreiben auf der Haut halbflüssig werdend und in die Haut eindringend, wobei die Haut selbst zart und geschmeidig wird. F. durchschnittlich 36°. Es riecht nur sehr schwach und verliert seinen Geruch, der an der Haut nicht haftet, bei längerem Aufbewahren teilweise. Es ist völlig neutral und luftbeständig, ll. in Bzn., Chlf., Ä. und Aceton, swl. in k. A. Es läfst sich nur mit alkoh. Ätzalkalilsgg. verseifen. Beim Verreiben oder Kneten mit W. bildet es eine weifse, ziemlich schmierige, an der Luft oberflächlich braunwerdende Salbe. 1 Teil Wollfett kann auf diese Weise 4 Teile W. aufnehmen. — *Chemische Zusammensetzung.* Das reine Wollfett besteht lediglich aus den Fettsäureestern des Cholesterins und Isocholesterins; vorherrschend kommen darin gebunden die höchsten, als Bestandteile der Wachsarten bekannten Glieder der Fettsäurereihe vor. — Reinheitsprüfung. Reines Wollfett mufs frei sein von Fettsäuren, Glyceriden und von freiem Glycerin; es darf keine der Konsistenz nachteiligen harz- und wachsartigen Stoffe enthalten, keine S-haltigen und NH_4-Verbb., keine Seifen, keine Mineralsalze und kein oder nur sehr wenig W. Adeps lanae enthält nur Spuren freier Fettsäuren (Säurezahl 0,45—0,56), ist frei von Seifen, Glycerin, Glyceriden, S- und NH_4-haltigen Verunreinigungen und liefert nur 0,025—0,050% Asche und 0,70% W. — Verwendbarkeit. Adeps lanae kann die gewöhnlichen Fette und zum Teil auch die fetten Öle in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten ersetzen. Es wird leicht von der Haut resorbiert und besitzt heilkräftige Wirkung gegen Schnitt-, Brand- und andere Wunden, gegen Quetschungen, Frostbeulen, kleine Hautgeschwüre u. dgl. Vf. schlägt für dieses Mittel den kurzen Namen *Lanaïn* vor. (ApZ. **8**. 57—58. [Jan.] Leipzig-Plagwitz.) HEFELMANN.

Schaerges, *Sozal und Alumnol.* Das erstere ist p-phenolsulfosaures Aluminium von C. HAAF in Bern (**92**. II. 587), das Alumnol das p-naphtolsulfosaure Aluminium (**92**. II. 1083). Die von HEINZ und LEBRECHT (l. c.) gemachten Angaben über das Alumnol decken sich völlig mit den Eigenschaften des Sozals. Nur dürfte der Gehalt des letzteren an Al_2 etwas höher sein wie der angebliche des Alumnols (5% Al_2).

Die Lsgg. des Sozals sind glanzhell, diejenigen des Alumnols fluoreszieren, die Fluoreszenz erhält man besonders schön, sobald man der Lsg. Kali- oder Natronlauge bis zum Wiederauflösen des gefällten Al_2 zusetzt. Auch die weinsaure Alumnollsg. mit NH_3 alkalisiert, zeigt prachtvolle Fluoreszenz. Eiweifs-, ferner auch Peptonlsgg. werden durch beide Präparate gefällt; die Ndd. sind nicht im überschüssigen Pepton, wohl aber im Überschusse der Fällungsmittel l.

Als Unterscheidungsmerkmale für beide Salze gelten folgende: Sozal auf dem Platinbleche erhitzt, verkohlt und stöfst Carboldämpfe aus. Alumnol scheidet reichlicher Kohle aus und entwickelt SO_2. — Sozal giebt mit Fe_2Cl_6-Lsg. die rotviolette, Alumnol die blaue Färbung. Das Sozal ist von GIRARD und LÜSCHER auf seine klinischen Eigenschaften u. sein Verhalten den Bakterien gegenüber geprüft worden. Beide äufsern sich bezüglich der therapeutischen und antiseptischen Eigenschaften günstig. (SchwW. **31**. 39—40. Bern. Lab. von C. HAAS u. Co.) PROSKAUER.

J. H. H. Stroink jun., *Creolinum purissimum*. Wenn man Kreolin nach der vom Vf. verbesserten (**92**. II. 1032) GUNNING'schen Methode darstellt, d. h. das zu verwendende Teeröl mit 5%iger Natronlauge so lange schüttelt, als mit Fe_2Cl_6 keine Violettfärbung mehr eintritt, so wird nicht allein Phenol, sondern auch Kresol entfernt, da auch letzteres die Fe_2Cl_6-Rk. giebt. Trotzdem ist ein so bereitetes Kreolin sehr wirksam. Zum Nachweis von Phenol im Kresol ist nur die Löslichkeitsprobe zu gebrauchen. 3 ccm reines Kresol mit 27 ccm W. geschüttelt, verlieren ca. 0,25 ccm von ihrem Volum, bei gröfserem Verlust war Phenol zugegen, dessen Menge aus der Abnahme des Volums berechnet werden kann. Will man ein kresolhaltiges reines Kreolin haben, so mufs dem nach der GUNNING-STROINK'schen Methode dargestellten Präparat reines Kresol zugesetzt werden, und empfiehlt Vf. folgende Vorschrift: 59 Ol. creolin. dep., 11 Kresol pur., 21 Kolophon, 4 Ätznatron, 5 Aq. dest. (NedPh. **5**. 42—50.) MUHLERT.

Coryl. Unter diesen Namen wird ein Gemisch von Methylchlorid und Äthylchlorid als neues Anaesthetikum verstanden. Dasselbe ist bei 0° noch flüssig, während Methylchlorid bei —27° sd. Daher ist die durch das Coryl auf der Haut erzeugte Kälte nicht so beträchtlich wie bei Anwendung von Methylchlorid. Das Coryl soll in der zahnärztlichen Praxis und für kleine Operationen Verwendung finden können. (PCH. **34**. 85. 9/2.) SACHSSE.

E. Saalfeld, *Geschmeidiges Thilanin* Man versteht darunter ein geschwefeltes Lanolin, das seines Schwefelgehaltes wegen bei Hautkrankheiten Anwendung finden soll. Vf. hat das Mittel in einer grofsen Anzahl von Fällen bei Ekzemen angewandt, wo es gut vertragen wurde. In vielen Fällen von nässendem und krustösem Ekzem des Kopfes, Gesichtes, bez. Halses bei Kindern wurde innerhalb kurzer Zeit völlige Heilung erzielt, und nicht minder gut waren die Erfolge bei Impetigo contagiosa. Auch auf papulöse und vesikulöse Ekzeme machte sich der günstige Einfluſs des Thilanins bemerkbar, desgleichen auf den Juckreiz. Diese Wirkung trat besonders hervor bei den durch Prurigo und Scabies bedingten Kratzekzemen u. bei den durch zu scharfe Mittel hervorgerufenen sekundären Ekzemen dieser Krankheiten. Die heilende Wirkung des geschmeidigen Thilanins trat besonders prompt ein bei mehreren Fällen von artefizieller Dermatitis, so u. a. bei einer Pyrogallusreizung, einer durch Jodtinktur bedingten Dermatitis des Scrotum, einem sehr starken Ekzem der behaarten Kopfhaut nach Sublimatreizung. Als interessant führt Vf. die Einw. des geschmeidigen Thilanins auf 3 Fälle Ichthyosis an. Hier konnte infolge von Kontrollversuchen mit 10% Bor-, 2% Salicyllanolin und einfachem Lanolin an anderen Extremitäten der stärkere Einfluſs des geschmeidigen Thilanins festgestellt werden. (PCH. **34**. 85—86. 9/2.) SACHSSE.

Agrikulturchemie.

A. Müntz und **A. Ch. Girard**, *Stickstoffverluste im Dünger* (Forts. von Seite 270). Vff. haben den Einfluſs der verschiedenen Streuarten auf die Erhaltung des Stickstoffs im Dünger untersucht. Der Vergleich zwischen Torfstreu und Strohstreu erfolgte in zwei Pferdeställen mit je 16 Pferden, die dasselbe Futter erhielten und auſserhalb des Stalles dieselbe Arbeit thaten:

Strohstreu: N-Verlust 63,6% des in der Nahrung aufgenommenen N
Torfstreu: „ 48,3% „ „ „ „ „ „

Der an Huminsäuren reiche Torf hat also das Ammoniak besser zurückgehalten als das Stroh. Zum Vergleiche zwischen Stroh- und Erdstreu wurden zwei Schafställe mit je 25 Tieren benutzt, die gleich ernährt wurden:

Strohstreu: N-Verlust 50,2% des N in der Nahrung
Erdstreu: „ 25,7% „ „ „ „ „

Die Erde hat also gute Resultate gegeben, was sich aus ihrem Absorptionsvermögen für Ammoniak und durch die schnelle Nitrifikation erklärt. Die Verss. mit verschiedenen Erden zeigten, daſs das Ammoniak um so besser absorbiert wird, je humusreicher die Erde ist. Die Erde muſs indes in groſser Menge angewandt werden, was den Fuhrlohn erhöht. Von den sonst empfohlenen Mitteln haben Vff. noch einige benutzt, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

Strohstreu: N-Verlust 46% des N in der Nahrung
„ mit Eisensulfat „ 48% „ „ „ „ „
„ „ Gips „ 46% „ „ „ „ „

Die augenscheinliche Erfolglosigkeit dieser Mittel erklärt sich aus der Zus. der Dungstoffe. Hätten die angewandten Mittel nur Ammoniumcarbonat vorgefunden, so hätte eine Fixierung stattgefunden, aber man vergiſst dabei die Menge der fixen Basen in den Düngern. Der Harn der Herbivoren enthält K-Dicarbonat, u. in den festen Exkrementen findet man Carbonate von Kalk und Magnesia. Diese fixen Basen reagieren zunächst auf die dem Dünger zugesetzten Konservierungsmittel und sättigen deren Säure, so daſs das Ammoniak nunmehr entweichen kann.

Die Fixierung der starken Ammoniakmengen, die sich im Stalle entwickeln, ist praktisch nicht leicht auszuführen. Die Anwendung von Torf oder von humusreicher Erde scheint zu den besten Resultaten zu führen, oder auch ein gemischtes System, bestehend in der gleichzeitigen Anwendung von Erde u. Stroh. (Cr. **116**. 108—11. 16/1.)

SACHSSE.

O. Loew, *Die Bedeutung der Kalk- und Magnesiasalze in der Landwirtschaft.* Vf. bespricht die von ihm schon bei einer früheren Gelegenheit (**92**. II. 248) hervorgehobene und begründete Thatsache, daſs Magnesiasalze für sich schädlich auf die Pflanzen wirken, daſs aber dieser giftige Einfluſs durch die Gegenwart von Kalksalzen aufgehoben werde. Aus dieser Giftigkeit der Magnesiasalze lassen sich manche Beobachtungen der praktischen Landwirte erklären. Bekanntlich hat SCHULTZ-LUPITZ bei Düngung mit Staſsfurter Kalisalzen auf Sandboden anfangs ungünstige Erfahrungen gemacht, später aber beobachtet, daſs die Wirkung der Kalisalze dann voll zur Geltung kommt, wenn zugleich reichliche Kalkdüngung stattfindet. Es scheint nun dem Vf. naheliegend, jene ungünstigen Erfahrungen auf den Magnesiagehalt der Kalisalze zurückzuführen. Bei Kartoffeln und Rüben hat man nach Kaïnitdüngung

ebenfalls schädliche Wirkungen beobachtet. Der Gehalt an Stärkemehl, resp. Zucker war vermindert, wenn man im Frühjahre düngte. Wurde aber schon im Herbste gedüngt, so wurden grofse Erfolge erzielt. Dieser Umstand erklärt sich wohl am einfachsten wieder durch den Gehalt des Kaïnits an Magnesiasalzen, die bei der Frühjahrsdüngung nicht Zeit gefunden haben, mit dem W. abzuziehen oder sich mit dem kohlensauren Kalke des Bodens zu unl. Mg-Carbonat umzusetzen. (LVSt. **41**. 467—75. 1/2. München. Pflanzenphysiol. Inst.) SACHSSE.

P. L. Jumeau, *Stickstoffhaltige Düngemittel. Nutzen des Nachweises von Rhodanverbindungen und deren Bestimmung.* Das *schwefelsaure Ammoniak* versagt oft seine Wirkung als Düngemittel und bringt den Pflanzen sogar direkten Schaden, wenn es durch Rhodanammonium verunreinigt ist. Ein $(NH_4)_2SO_4$, das sich als sehr schädlich für die Pflanzen erwies, hatte dunkelrotbraune Farbe u. nachstehende Zus.:

	W.	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)SCN$	Na_2SO_4	K_2SO_4	$CaSO_4$	Fe_2O_3	SiO_2	Rest
Prozente	10,71	67,845	9,394	9,243	0,977	0,680	0,300	0,083	0,767.

Bestimmung der Rhodanide. Man l. 5 g Substanz in 200 ccm W. und filtriert. — 1. In 10 ccm der Lsg. bestimmt man SO_3 als $BaSO_4$. In einer zweiten Menge von 10 ccm Lsg. oxydiert man nach dem Ansäuern mit HCl und Verdünnung mit W. den S des Rhodans mit überschüssigem $KMnO_4$, zuletzt unter Kochen. In der entfärbten Fl. bestimmt man den Gesamt-S als $BaSO_4$. Das Plus an $BaSO_4$, des zweiten Vers. gegenüber dem ersten ergiebt, mit 0,32618 multipliziert, die Menge des $(NH_4)SCN$. — 2. Bei Abwesenheit von Cl titriert man 20 ccm der Hauptlsg. nach Zusatz einiger Tropfen HNO_3 und $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. direkt mit $^1/_{10}$ $AgNO_3$-Lsg. bis zur Entfärbung; oder man versetzt mit überschüssiger $^1/_{10}$ $AgNO_3$-Lsg. und titriert mit $^1/_{10}$ $(NH_4)SCN$-Lsg. zurück. — 3. Man stellt eine Lsg. von ca. 8 g $(NH_4)SCN$ im Liter dar und bestimmt deren Gehalt genau entweder durch $AgNO_3$-Lsg. oder durch Oxydation mit $KMnO_4$, Wägen des $BaSO_4$ etc. — 10 ccm der Rhodanlsg. verd. man darauf auf 100 ccm, fügt 10 ccm konz. H_2SO_4 hinzu und darauf tropfenweise eine Lsg. von 10 g $KMnO_4$ im Liter. Man notiert den Punkt, der bleibende Rosafärbung anzeigt. In gleicher Weise behandelt man 0,500 g des zu untersuchenden $(NH_4)_2SO_4$ und erfährt dann durch eine einfache Rechnung dessen Rhodangehalt. (JPCh. **27**. 190—93.) HEFELMANN.

Robert Sachsse und **Arthur Becker**, *Verhalten des Eisenoxyds in dem Boden und den Gesteinen.* Zur Bestimmung des freien Eisenoxyds im Boden reduzieren Vff. das Eisenoxyd im Wasserstoffstrome, bringen die reduzierte M. mit Schwefelsäure in einem geeigneten Apparate zusammen und messen das nach der Gleichung:

$$Fe + H_2O = 2H + FeO$$

entwickelte Wasserstoffgas, woraus das Eisen sich berechnen läfst. Sind in dem Bodengemisch durch Säuren leicht zersetzbare, eisenoxydhaltige Silikate vorhanden, so kann bei der Behandlung der reduzierten M. mit Schwefelsäure aus diesen Eisenoxyd in Lsg. gehen. In diesem Falle kann aber ein Teil des reduzierten Eisens auch nach der Gleichung: $Fe + Fe_2O_3 = 3FeO$ ohne H-Entwicklung verschwinden. Beide Gleichungen lassen sich auflösen, u. damit das aus dem freien Eisenoxyd des Bodens stammende metallische Eisen finden, wenn man nach der Messung des entwickelten Wasserstoffes in der Fl. die Bestimmung des vorhandenen Eisenoxyduls mit Permanganat ausführt. Praktisch findet die Methode Schwierigkeiten durch zwei unerwartete Umstände. 1. Dadurch, dafs namentlich in den typischen roten Böden sogen. Eisenkaoline, d. h. dem Kaolin ähnliche Eisenoxydsilikate vorkommen, deren Eisenoxyd mit reduziert wird, solange die Substanz noch frisch ist, während es nach längerem Glühen nicht mehr reduziert wird, offenbar weil der sogen. Eisenkaolin

dadurch in eine schwerer zersetzbare Modifikation übergeht. Vff. haben die Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung an einem künstlichen Eisenkaolin darzuthun versucht. Derselbe wurde durch Fällung einer Wasserglaslösung mit Eisenchlorid dargestellt u. liefs sich im wasserhaltigen Zustande durch H reduzieren, nicht mehr aber, nachdem er vorher für sich lange geglüht worden war. 2. Dadurch, dafs das aus dem freien Eisenoxyd primär bei der Reduktion entstehende Eisenoxydul auf den eigentlichen Kaolin des Bodens ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) einwirkt und diesen aufschliefst, wobei es selbst als solches verschwindet. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das durch Reduktion aus Mangansuperoxyd entstehende Manganoxydul dem Kaolin gegenüber. (LVSt. **41**. 453—66. 1/2.) SACHSSE.

Berthelot und **André**, *Stickstoffhaltige Bestandteile der Ackererde.* (An. [6.] **25**. 314—30. März 1892. — C. **87**. 37; **91**. I. 630.) SACHSSE.

Berthelot, *Flüchtige stickstoffhaltige Verbindungen in der Ackererde.* (An. [6.] **25**. 330—34. März 1892. — C. **87**. 762; **88**. 152.) SACHSSE.

Berthelot und **André**, *Eigentümlicher Geruch der Ackererde.* (An. [6.] **25**. 334 bis 336. März 1892. — C. **91**. I. 891.) SACHSSE.

Berthelot und **André**, *Schwefelhaltige Verbindungen in der Ackererde.* (An. [6.] **25**. 336—41. März 1892. — C. **88**. 184. 1370; **92**. I. 332.) SACHSSE.

Paul Uhlitzsch, *Rückstände der Erdnufsölfabrikation.* Vf. giebt zunächst eine Übersicht über die geographische Verbreitung von Arachis hypogaea, sowie über die Anbau- und Exportverhältnisse in den Erzeugungsgebieten und die Importe namentlich nach Deutschland. Es folgen dann Angaben über den Gang der Erdnufsölgewinnung, deren Rückstände sich als Kraftfuttermittel rasch in der Landwirtschaft eingebürgert haben. Man hat zu unterscheiden: 1. Preſsrückstände (Erdnufskuchen und aus diesen hergestellte Mehle). 2. Die Extraktrückstände (Erdnufsmehle), die zur Zeit allerdings nicht mehr im Futtermittelhandel vertreten zu sein scheinen. Die Erdnufskuchen sind von aufserordentlich verschiedener Qualität, die zur Beurteilung eine mikroskopische Prüfung notwendig macht. Vf. setzt zu diesem Zwecke die anatomischen Merkmale auseinander. Die guten Erdnufskuchen zeichnen sich durch einen sehr hohen Proteïngehalt aus und werden hierin von keinem anderen Futterstoff übertroffen, gute Präparate besitzen einen ganz ausgezeichneten Wohlgeschmack, welcher bewirkt, dafs sie von allen Nutztieren jeglicher Art und Alters schnell und gern angenommen werden.

Leider kommen im Handel zahlreiche Erdnufskuchen vor, bei denen diese rühmlichen Eigenschaften nicht anzutreffen sind, die bei der Verwendung sogar schädliche Wirkungen hervorrufen. Zum Teile werden diese bedingt durch niedere Organismen, weit mehr aber noch durch das unreelle Gebahren der Futtermittelhändler, die fremde, minderwertige Substanzen beimischen, wie Vf. an mehreren Beispielen zeigt. (LVSt. **41**. 385—431. 1/2. Vers.-Stat. Möckern.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

E. Aglot, *Ein Apparat zur Bestimmung von Niederschlägen auf optischem Wege.* Ein in einem bekannten Volum Fl. aufgelöster Körper giebt mit einem Fällungsmittel eine Trübung, deren Intensität von der aufgelösten Menge abhängt. Die Strahlen einer hindurchgehenden Lichtquelle werden um so eher verschwinden, je stärker die Trübung ist, und je dicker die Schicht wird. Vf. beschreibt nun einen

Apparat, der aus diesen Beobachtungen einen Schluſs auf die Menge des suspendierten Körpers zu machen gestattet. (Cr. **116**. 200—2. [30/1.*].) SACHSSE.

Max Jolles, *Über die Zentrifuge im Dienste der Harnuntersuchung, sowie über einige neue Harnuntersuchungsmethoden.* (Forts. zu S. 315.) Vf. kommt zu dem Ergebnis, daſs die Zentrifuge, auch bei Motorbetrieb, sich zur Abkürzung chemischer Prozesse, besonders wenn es sich um Quantitätsbestimmung handelt, nicht eignet, gute Dienste dagegen leistet bei der Sedimentunters. — Unter den Zuckerbestimmungsmethoden giebt Vf. der Phenylhydrazinmethode den Vorzug. (Vortrag i. d. wissensch. Vers. d. Wiener med. Doktoren-Kollegiums. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

W. N. Hartley, *Methoden zur Beobachtung der Spektra leichtflüchtiger Metalle und ihrer Salze und zur Trennung ihrer Spektra von denen der alkalischen Erden.* (JCh. **63**. 138—41. — C. **93**. I. 279.) ARENDT.

G. J. W. Bremer, *Apparat zur Extraktion der im Wasser gelösten Gase.* Man entfernt aus einem Kolben die Luft, indem man etwas W. darin kochen läſst, taucht ein Rohr, durch welches der Dampf entweicht, in das zu untersuchende W., welches bei der Abkühlung des Kolbens in denselben eintritt. Die Extraktion der Gase erfolgt mittels der Quecksilberluftpumpe. (RPB. **9**. 278—83. Rotterdam.) BODLÄNDER.

G. J. W. Bremer, *Flasche zum Schöpfen von Wasser aus bestimmter Tiefe.* Die Flasche *A* (Fig. 37) befindet sich in dem Fuſs *E*, der aus Zinkblech besteht, und dessen Boden durch eine Bleiplatte beschwert ist. Der Fuſs ist durch Kupferdrähte mit dem um den Hals der Flasche gelegten Ring *F* verbunden, und an diesem wird der Faden befestigt, mittels welchen die Flasche herabgelassen wird. In dem Kautschukstopfen befinden sich die Glasröhren *B* u. *C*, deren eine mit dem unteren Rande des Stopfens abschneidet, während die andere bis auf den Boden des Gefäſses reicht. Der Schlauch *D* verschlieſst die Öffnungen von *B* und *C* und wird, wenn die Flasche die gewünschte Tiefe erreicht hat, durch Anziehen der Schnur entfernt, worauf sich die Flasche füllt. (RPB. **9**. 284—85. Rotterdam.) BODL.

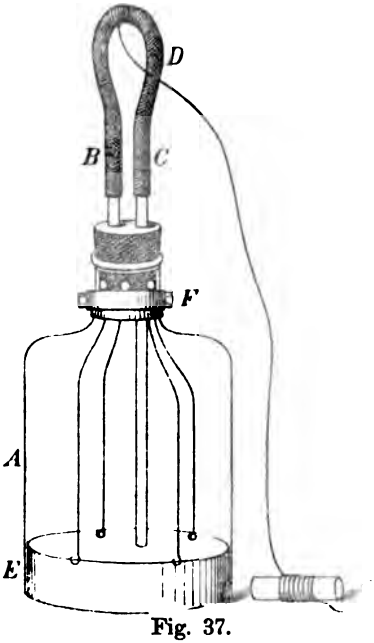


Fig. 37.

Oskar Schwonder, *Ein Novum zur Wasseruntersuchung.* Ein Brunnenwasser, das Darmkatarrh bei Vieh verursacht haben sollte, enthielt beträchtliche Mengen von NH_3 und N_2O_3, jedoch äuſserst wenig organische Substanzen und Cl. Der Gehalt an NH_3 und N_2O_3 war daher nicht auf Zuflüsse putrider Wässer zurückzuführen, was auch wegen der Lage des Brunnens von vornherein ausgeschlossen schien. Bei weiterem Nachforschen stellte es sich heraus, daſs der Besitzer des Brunnens in dem

Glauben, das W. dadurch zu verbessern, Eisenstücke in den Brunnen geworfen hatte. Das Eisen hatte N_2O_5 zu NH_3 und N_2O_3 reduziert. (Zur angeblichen Verbesserung des W. pflegen viele Brunnenbauer gröfsere Zusätze von KNO_3 und NaCl zu machen. D. Ref.) (ApZ. **8**. 63—64. Rössel.) HEFELMANN.

E. Rimbach, *Borax als Grundlage der Alkalimetrie.* Vf. empfiehlt lufttrockenen Borax, erhalten durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren des reinen Handelssalzes und zwei- bis dreitägiges Hinstellen des feingeriebenen Salzes an die Luft. 1 g solchen Boraxes in Luft mit Messinggewichten gewogen, entspricht 5,239 ccm Normalsäure, 1 l Normalsäure entspricht ebenso 190,872 g Borax. Als Indikator dient Methylorange. (B. **26**. 171. 13/2. [23/1.] Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. K., *Maſsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.* Das im Prinzip längst bekannte Verf. wird wie folgt ausgeführt: 100 ccm des W. werden zur Ausscheidung des gröfsten Teiles der Erdalkalicarbonate $^1/_4$ Stunde gekocht, zu der Fl. 20 ccm $BaCl_2$-Lsg. (12,2 g $BaCl_2.2H_2O$ im Liter) hinzugefügt, umgerührt und dann 20 ccm $K(NH_4)CrO_4$-Lsg. (7,378 g $K_2Cr_2O_7$ und 9 g 10%iges NH_3 im Liter) zugesetzt. Hierauf filtriert man, wäscht das Filter mit etwas W. nach, fügt zum Filtrat 2 g KJ u. 10 ccm HCl und titriert das ausgeschiedene J mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. zurück. — Zur direkten Bestimmung des CrO_3 im ausgeschiedenen $BaCrO_4$ löst man dieses in HCl, setzt KJ zu und titriert mit $Na_2S_2O_3$ zurück. — Entspricht die $Na_2S_2O_3$-Lsg. genau der $K(NH_4)CrO_4$-Lsg., so geschieht die Berechnung von SO_3 oder $CaSO_4$ wie folgt: Man zieht die verbrauchten Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$-Lsg. von den angewandten 20 ccm $BaCl_2$-Lsg. ab und erhält so die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $BaCl_2$-Lsg., von der jeder Kubikzentimenter 0,0040 g SO_3 oder 0,0068 g $CaSO_4$ entspricht. — Beleganalysen fehlen. (PZtg. **38**. 80.) HEFELMANN.

P. Soltsien, *Zur maſsanalytischen Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure.* Vf. verweist auf das von ihm früher (**90**. II. 217) angegebene Verf., das sich gut bewährt habe u. einfacher sein soll, als das von J. K. (vorstehendes Ref.) empfohlene Verf. Letztere Methode ist u. a. in neuerer Zeit von A. BAUMANN u. FARNSTEINER eingeschlagen worden. Das Filtrieren u. Auswaschen des $BaCrO_4$-Nd. hält Vf. für zu umständlich, als daſs es noch Vorteile vor der Gewichtsanalyse böte. Zur schnellen gravimetrischen SO_3-Bestimmung in Wässern empfiehlt Vf. einen Zusatz von etwas Benzoësäurelsg., die das klare Filtrieren befördern soll. (PZtg. **38**. 86—87. Erfurt.) HEFELMANN.

G. Brügelmann, *Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.* R. HÖLAND (S. 441) hatte jüngst behauptet, daſs eine allgemein brauchbare Methode zur Bestimmung des S in fl. organ. Substanzen noch fehlte. Vf. weist nun darauf hin, daſs seine 1875 und 1876 veröffentlichte Methode (FRESENIUS, Quant. Anal. 6. Aufl.) allgemein brauchbar ist, nicht nur für die von HÖLAND untersuchten Braunkohlenteerprodukte, sondern für die am schwersten verbrennlichen Stoffe überhaupt, endlich auch für leicht zers., verdampfende und mit O verpuffende oder explodierende Gemische. Den Ersatz des Na_2CO_3 durch $BaCO_3$, den HÖLAND empfiehlt, hält Vf. nicht für glücklich, da man dann, wie schon im ROSE-FINKENER angegeben ist, unreines $BaSO_4$ erhält, der unter allen Umständen zu reinigen ist, was HÖLAND für überflüssig hält. (ChZ. **17**. 245.) HEFELMANN.

A. Kleiber, *Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein.* Der Verein schweiz. analyt. Chem. hat als höchsten zulässigen SO_2-Gehalt 80 mg pro Liter festgelegt. Um schnell zu entscheiden, ob ein Wein fragliche Grenze überschreitet, verfährt man folgendermaſsen: 100 ccm werden unter Zusatz von H_3PO_4 im CO_2-Strom destilliert. Als Vorlage dient ein ca. 4 cm weiter u. 20 cm hoher Glascylinder, den

man mit 2,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-J-Lsg. und 25 ccm W. beschickt. Der Cylinder trägt einen Stopfen mit drei Durchbohrungen: durch die erste geht das Kühlerrohr bis auf den Boden, durch die zweite mündet ein Scheidetrichter und durch die dritte ein Kugelrohr, das mit feuchten Glasperlen gefüllt ist und die durch den CO_2-Strom mitgerissenen J-Dämpfe zurückhalten soll. — Wenn nach ca. 20 Minuten langem Destillieren keine Entfärbung der mit ein paar Tropfen Kleisterlsg. blaugefärbten J-Lsg. eintritt, so enthält der Wein unter 80 mg SO_2 im Liter. Durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$-Lsg. geschieht die quantitative Bestimmung der SO_2. (SchwW. **31**. 45—46. Zürich. Kantons-Labor.) HEFELMANN.

M. Rosenbaum, *Zur Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit und Chlorat.* An Stelle des Differenzverfahrens von L. M. NORTON (**92**. II. 423) empfiehlt Vf. nachstehende Methoden zur Bestimmung von $CaCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $Ca(ClO)_2$. — 1. *$Ca(ClO_3)_2$.* Zur Entfernung von freiem Cl wird ein bestimmtes Volum der Lsg. gekocht, wobei $Ca(ClO_2)_2$ wie folgt zersetzt wird:

$$3CaCl_2O_2 = 2CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2.$$

Man läßt abkühlen, setzt eine völlig oxydfreie FeO-Lsg. im Überschuß hinzu, säuert mit H_2SO_4 stark an und kocht:

$$12FeO + CaCl_2O_2 + 18SO_3 = 6Fe_2O_3(SO_3)_3 + CaCl_2.$$

Nun wird mit $^1/_{10}$-Normal-$KMnO_4$-Lsg. zurücktitriert.

2. *$CaCl_2$.* Ein bestimmtes Vol. der ursprünglichen Lsg. wird abermals gekocht und hierauf mit $^1/_{10}$-Normal-$AgNO_3$-Lsg. nach MOHR titriert. — 3. *$CaCl_2O_2$.* Die Bestimmung geschieht nach dem bekannten PENOT'schen Verfahren mit $^1/_{10}$-Normal-As_2O_3-Lsg. und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-Normal-J-Lsg. Man titriert auf diese Weise freilich auch das freie Cl mit; allein in der Technik spielt dies um so weniger eine Rolle, als es sich mehr oder weniger um den Bleichwert handelt, und 4 Cl dieselbe Wirkung erzielen, als $1\,CaCl_2O_2$ ($4\,Cl = 4 \times 35{,}5 = 142$; $1\,CaCl_2O_2 = 143$), oder es sich z. B. in der Chloratdarstellung nur um $CaCl_2O_2$ handelt, und das freie Cl kaum neben $CaCl_2O_2$ in Betracht kommt. (ZAng. 1893. 80.) HEFELMANN.

H. Ost, *Die Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen.* Die Unters. wurde veranlaßt durch die Bestimmung von Rauchschäden. Aus den Pflanzenteilen wurde zunächst die Kieselsäure entfernt, und zwar muß beim Aufschließen zur Vermeidung von Fluorverlust noch SiO_2 zugesetzt werden. Man schmilzt 15—25 g lufttrockene gemahlene Pflanzensubstanz nach dem Veraschen mit $1^1/_2$ Teil SiO_2 und 5 Teilen CO_3KNa erst über der Bunsenflamme, dann 5 Minuten über dem Gebläse, laugt mit h. W. aus, filtriert, erwärmt mit Ammoncarbonat, filtriert kalt nach 12 Stunden, wäscht mit verd. Ammoncarbonat, verdampft bis NH_3-frei, neutralisiert fast in Pt-Schale heiß mit Phenolphtaleïn und Salpetersäure, verdunstet mit möglichst säurefreier ammoniakalischer Zinkoxydlsg. zur Trockne und wiederholt dies. Man löst in W., filtriert, stumpft sd. mit HNO_3 ab — hier fällt meistens eine Spur Ca-Phosphat — und fällt — noch eben alkal. — kochend mit $CaCl_2$, filtriert, verdampft den Nd. in Pt mit Essigsäure zur Trockne u. nimmt wieder mit W. auf. Der nun bleibende Rückstand wird im Pt-Tiegel mit 60grädiger H_2SO_4 4—8 Stunden auf 100—150° im Sandbad erwärmt und die Gewichtsabnahme des den Tiegel bedeckenden Glasplättchens festgestellt. 1 mg Fluor entspricht 0,8—0,9 mg Verlust. H_2SO_4-Dämpfe dürfen auf die Plättchen natürlich nicht einwirken. Auch die Aschen gesunder Pflanzen enthalten etwas Fluor, etwa 0,1%. (B. **26**. 151—54. 13/2. [17/1.] Hannover. Techn.-Chem. Lab.) WAGNER.

Theodor F. Schmitt, *Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter und Salpeterge-*

mischen durch Reduktion der Salpetersäure. Die vom Vf. vor zwei Jahren angegebene Methode (**90**. II. 854) hat durch Veränderung der Reaktionsbedingungen folgende einfachere Gestalt bekommen:

10 g des Nitrates werden zu 500 ccm gel. Hierauf bringt man in einen $^3/_4$ l-Rundkolben 10 ccm Eisessig und 8—10 g eines Gemisches aus Ferr. pulv. subt. u. Zinc. pulv. (zu gleichen Teilen), schüttelt durch und läfst nun unter fortwährendem Umschwenken 25 ccm der obigen Lsg., entspr. 0,5 g Nitrat, zufliefsen. Man verschliefst den Kolben mit einer Kugel wie bei der KJELDAHL-Methode u. setzt nach 10 Min. d. h. nach beendeter Gasentw., 200—300 ccm W. zu, ferner 30 ccm NaOH-Lsg. (D. 1,25) u. destilliert NH_3 über. Die ganze Analyse dauert 40—50 Minuten. Das früher unvermeidliche lästige Schäumen bei der Dest. wird vermieden.

Bestimmung des Gesamt-N in Guanos und Salpetergemischen. 1 g Substanz wird in das Kölbchen eingewogen, in ca. 20 ccm W. gel., mit 5 ccm Eisessig und 2—3 g obigen Metallgemisches versetzt, durchgeschüttelt und nach dem Verschliefsen auf dem Pilzbrenner 10—15 Minuten gelinde erwärmt. Nach dem Abkühlen werden vorsichtig 25 ccm konz. H_2SO_4 in kleinen Portionen u. endlich ein kleines Stückchen Paraffin zur Verhütung des Überschäumens zugefügt. Hierauf wird die Essigsäure verdampft und so lange gekocht, bis die Fl. hellgelb geworden ist, was gewöhnlich nach 2 Stdn. der Fall ist. Das weitere Verf. ist wie bei der KJELDAHL-Methode. — Obiges Verf. eignet sich wahrscheinlich auch zur *Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern.* Bei Ggw. von NH_3 und N_2O_3 fallen die Resultate natürlich zu hoch aus. (ChZ. **17**. 173. Kempen (Rhein). Vers.-Stat.) HEFELMANN.

W. Hess, *Über die Untersuchung von Knochenmehl, Fleischmehl und ähnlichen phosphorsäure- u. stickstoffhaltigen Düngemitteln.* Zwischen den Analysenresultaten der Rendsburger Fabrik und zweier Versuchsstationen waren mehrfach weit über Analysenfehler hinausgehende Differenzen beobachtet worden, die Vf. durch die Eigenschaft des Knochenmehles, sich ungemein leicht zu entmischen, in befriedigendster Weise aufklären konnte. Es stellte sich heraus, dafs z. B. ein Plus an P_2O_5 u. ein Minus an N fast genau dem Verhältnis von P_2O_5 : N in den betr. Knochenmehlen entsprach. Das Knochenmehl stellt infolge seiner mannigfachen, den rohen Knochen entstammenden Beimengungen kein völlig homogenes Material dar. Es ist daher schwer, eine richtige Durchschnittsprobe zu ziehen, ohne dafs eine Entmischung eintritt. Aus einer gröfseren Durchschnittsprobe ist stets Bedacht auf die Herstellung einer kleineren guten Durchnittsprobe zu nehmen, die dann zur Analyse zu verwenden ist, und zwar so, dafs sowohl P_2O_5 wie auch N in derselben Durchschnittsprobe bestimmt werden. Vf. hat das jüngst (S. 131) von MATS WEIBULL, das sehr langwierig ist, wie folgt modifiziert:

Bestimmung von P_2O_5 und N in Düngemitteln. 5 g einer kleineren, etwa 50 g starken, sorgfältig gemischten Durchschnittsprobe werden in einem geräumigen, 300 bis 500 ccm-Kjeldahlkolben mit 35 ccm konz. H_2SO_4 und 0,5—1 g HgO gekocht, bis nach $1^1/_2$, höchstens 2 Stdn. die Zers. beendet ist. Nach dem Verd. mit W. wird der Inhalt des Kölbchens in einem $^1/_2$ l-Kolben gespült und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lsg. werden zur *N-Bestimmung* ohne vorheriges Filtrieren 200 ccm (entspr. 2 g Substanz) abpipettiert und darin nach dem Versetzen mit NaOH-Lsg. N durch Dest. bestimmt. — *Zur P_2O_5-Bestimmung* in der klar filtrierten Lsg. wird genau in derselben Weise, wie bei der P_2O_5-Bestimmung in Thomasschlacken nach der Citratmethode verfahren. 50 ccm werden mit 50 ccm ammoniakal. Citronensäurelsg. (MÄRKER'sche Mischung) und 20 ccm Magnesiamixtur versetzt und das Ausfällen des Nd. durch Rühren mit dem Glasstab beschleunigt. Nach 2—3-stünd. Stehen wird der Nd. abfiltriert u. wie gewöhnlich weiter behandelt. Nach längerem Stehen kann der Nd. etwas Hg enthalten, das durch 2—3 Minuten

langes Glühen auf dem Gebläse bis auf minimale Spuren (höchstens 0,0004 g) verjagt wird. Stets enthielt der Nd. ca. 0,0003 g SiO_2, die abzuziehen ist. — Die Resultate zeigen die beste Übereinstimmung mit denen der Verbandsmethode. Dabei arbeitet das Verf. weit schneller. Bei Fischguano verwendet man zur N-Bestimmung nur 100 ccm Lsg.; bei Fleischmehl, Hornmehl, Blutmehl bringt man 5 g Substanz auf 250 ccm Lsg. und erhitzt anfangs sehr vorsichtig unter Paraffinzusatz. (ZAng. 1893. 74—79. Rendsburg. Chem. Düngerfabr.) HEFELMANN.

N. Gréhant, *Die geringste Menge von Kohlenoxyd, welche durch Benutzung eines Vogels als physiologisches Reagens noch nachgewiesen werden kann.* Nachdem Vf. nachgewiesen hat (**92**. II. 873), daſs das CO bei seiner Auflösung im Blute dem DALTON'schen Gesetze folgt, kann man die Menge desselben in einem begrenzten Raume dadurch messen, daſs man einen Hund während $^1/_2$ Stunde darin atmen läſst und dann das CO in einer der Carotis entnommenen Blutprobe bestimmt. Noch besser würde sich für diesen Zweck ein Vogel eignen, dem man dann den Hals abschneidet, sein Blut auffängt und defibriniert. Einen solchen Vers. hat Vf. zunächst mit einer Ente ausgeführt, die gezwungen wurde, ein aus 50 l Luft und 50 ccm CO bestehendes Gemisch einzuatmen, und dann mit einem Hahn, bei dem das Gemisch nur $^1/_{5000}$ CO enthielt. In beiden Fällen standen die Ergebnisse in naher Übereinstimmung mit dem was erwartet werden muſste, so daſs dieses physiologische Verf. zur Nachweisung und Bestimmung des CO an Sicherheit jedenfalls andere Methoden übertrifft. (Cr. **116**. 235—36. [6/2.*].) SACHSSE.

R. Caspari, *Über Darstellung der Überchlorsäure und Kalibestimmung mittels Überchlorsäure bei Gegenwart von schwer- u. nichtflüchtigen Säuren.* 1. *Darstellung der Überchlorsäure.* Vf. geht von dem Verf. von GRAHAM-HUTSTEIN aus: Überführung des $KClO_3$ in $KClO_4$ und Zersetzung des $KClO_4$ mittels H_2SiF_6 nach der Gleichung:

$$2\,KClO_4 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2\,HClO_4.$$

Die Überführung des $KClO_3$ durch Schm. im hessischen Tiegel über Holzkohlenfeuer ist meist in $1^1/_2$—2 Stdn. beendet. Die gepulverte Schm. erhitzt man mit dem $1^1/_2$-fachen Gew. W. zum Sd., gieſst nach dem Erkalten die KCl-Lsg. ab, deckt $KClO_4$ mit k. W. und trocknet. $KClO_4$ wird darauf in der 7-fachen Menge h. W. gel. und unter Umrühren H_2SiF_6 von D. 1,35 (Bezugsquelle: Chem. Fabr. Fluor, Siptenfelde a. Harz) in geringem Überschuſs versetzt und die Fl. bis zur vollständigen Zers. weiter gekocht. Man läſst den gelatinösen Nd. von K_2SiF_6 nach dem Abkühlen absitzen, dekantiert und saugt auf WITT'scher Filterplatte ab. Die klare Säurelsg. dampft man möglichst weit ein und stellt sie zur Abscheidung geringer Mengen von K_2SiF_6 und $KClO_4$ zum Abkühlen hin. Man filtriert wieder und versetzt das klare Filtrat so lange mit geringen Mengen $BaCl_2$-Lsg., bis etwas $BaCl_2$ im Überschuſs ist. Die filtrierte Fl. wird bis zum Verschwinden der HCl und bis zum Auftreten von $HClO_4$-Nebeln konzentriert, worauf sich noch Reste von $KClO_4$ und $NaClO_4$ ausscheiden. Durch Verd. der filtrierten Lsg. mit wenigstens demselben Vol. W. beseitigt man die letzten Spuren von Fluorsilikat, $BaSiF_6$, $BaSO_4$, wobei man gleichzeitig einen kleinen vorhandenen Überschuſs an $Ba(ClO_4)_2$ durch H_2SO_4 entfernt. Nach 1—2 Tagen filtriert man die Säure und erhält sie zum Gebrauch fertig. 1 ccm der Säure vom D. 1,35 hinterlieſs bei 130° 0,023—0,047 g Rückstand, der sich indes in wenigen Kubikzentimetern von $HClO_4$-A. auflöste. Zur Darst. reiner Überchlorsäure destilliert man die Säure in vacuo noch einmal um, wobei man die Hitze beim Auftreten weiſser Nebel in der Retorte mildert. Die Kosten von 1 kg $HClO_4$ vom D. 1,35 (1 ccm = 0,582 g $HClO_4$) beliefen sich auf 11,5—12 Mark. Zu einer Kaïnitanalyse braucht man 2 ccm dieser Säure im Werte von 1,5 Pfg.

2. *Kalibestimmung mittels Überchlorsäure bei Gegenwart von schwer- und nichtflüchtigen Säuren.* Die Verss. Vfs. sollen das Verf. von W. WENSE (**92**. I. 239. 963) ergänzen. Zum Abfiltrieren des $KClO_4$-Nd. wählte Vf. *Asbestfilter*, die man folgendermafsen darstellt. Eine 25 ccm-Pipette wird ca. in $^2/_3$ der Bauchhöhe abgesprengt, das längere Bauchstück am Rande rund geschm. und nach zwei gegenüberliegenden Seiten kelchförmig erweitert, so dafs man eine Weite von 4,5—5 cm erhält. Man steckt das Ansatzrohr durch einen Kork u. drückt über der Flamme den gewölbten Teil des Pipettenteils ein, wodurch ein mehrfach durchlöchertes, dann glatt gewalztes Pt-Blech festen Sitz erhält. Auf dieses drückt man mäfsig fest kreuz und quer liegende Schichten langfaserigen ausgewaschenen Asbest in ca. 0,6 cm Höhe. Das Ansatzrohr wird möglichst verkürzt.

Alkali-o-phosphate für sich werden zwar durch $HClO_4$ unter Freiwerden von H_3PO_4 zers., aber letztere übt beim Auswaschen mit A. keinen merkbar störenden Einfluſs aus. Bei Ggw. anderer Basen verfährt man wie folgt:

Man dampft die salzsaure Lsg. bis zur Verjagung der freien HCl ab, rührt den Rückstand mit ca. 20 ccm h. W. an, worauf man nicht weniger als die $1^1/_2$-fache Menge der zur Zers. aller Basen nötigen Menge $KClO_4$ zufügt. Die unter öfterem Umschwenken auf dem Wasserbade zum Sirup eingeengte Salzmasse l. man nochmals mit h. W. und dampft unter Umrühren bis zum Auftreten von $HClO_4$-Nebeln ein, ohne viel $HClO_4$ abzurauchen. Der erkaltete Schaleninhalt wird mit 20 ccm 97 volumprozentigen A. verrührt, ohne die $KClO_4$-Krystalle mehlfein zu zerreiben. Nach dem Absetzen dekantiert man auf das Asbeströhrchen, verdampft den A. des Rückstandes, dampft den Rückstand mit 0,3 g $HClO_4$ und wenig W. ein, wäscht mit einigen Kubikzentimetern A. die erkaltete M. aus und bringt den Nd. auf das Asbestfilter, zuletzt unter Nachwischen mit einer sauberen Fingerkuppe. Zuletzt wäscht man mit wenig reinem A. nach. Im Ganzen braucht man 35—70 g A. — Resultate bei Ggw. von $CaCO_3$, Mn_3O_4, Al_2O_3, Na_2HPO_4, $MgCl_2$ und H_3PO_4 in KCl sehr befriedigend. — Bei Ggw. von Sulfaten verfährt man wie bei dem Pt-Verfahren, d. h. man fällt die SO_3 durch eine titrierte $BaCl_2$-Lsg. tropfenweise in salzsaurer Lsg. vorher aus. Geringe Fehler unvermeidlich.

Eine Abscheidung von P_2O_5 vor der K_2O-Bestimmung ist also nicht nötig bei vorstehendem Verfahren, das dadurch zur Düngemittelanalyse sehr geeignet wird. Schliefslich zeigte sich, dafs auch die Ggw. von Borsäure, Oxalsäure und Weinsäure nicht störend einw. NH_4-Salze dagegen sind entweder durch Sd. mit K_2O-freier NaOH-Lsg., mit $Ca(OH)_2$-Lsg. oder durch Glühen zu entfernen. — Die Kalibestimmung mittels $HClO_4$ giebt also selbst bei Ggw. gröfserer Mengen der am häufigsten vorkommenden Basen, sowie schwer- und nichtflüchtiger, aber in A. l. Säuren, mit Ausnahme der H_2SO_4, genaue Resultate und ist in solchen Fällen weit bequemer, als das $PtCl_4$-Verf. (ZAng. 1893. 68—74. [Jan.] Westeregeln.) HEFELMANN.

Th. Breyer u. H. Schweitzer, *Die Lindo-Gladding-Methode zur Kalibestimmung.* Vff. hatten schon vorläufig darauf aufmerksam gemacht (S. 442), dafs das LINDO-GLADDING-Verfahren nach den Unterss. in den Laboratorien des Stafsfurter Kalisyndikates zu verwerfen ist, wie auch Vff. jüngst dargelegt hatten (S. 137). A. F. HOLLEMAN dagegen (S. 319) focht sowohl die von den Vff. angestellten kritischen Verss. an und bezweifelte ferner, dafs den zur Prüfung des Vfs. bestellten amerikanischen Analytikern dasselbe Probematerial vorgelegen habe. Demgegenüber betonen Vff. nochmals, dafs die ausgesandten Proben thatsächlich mit einander identisch waren u. auf eine Verschiedenheit der Proben die grofsen Differenzen, bis zu 1,6%, nicht zurückzuführen sind. HOLLEMAN hatte ferner behauptet, NH_4Cl sei in absolutem A. unl. Nach Verss. der Vff. lösen aber:

10 ccm 95%iger A.	0,0821 g NH_4Cl
10 ccm absoluter A.	0,0552 g NH_4Cl.

Endlich halten Vff. auch die Einwände Holleman's betr. der zu verwendenden Mengen an Waschalkohol nicht für sachgemäfs: erstens haben Vff. nur in einem besonderen Falle 420 ccm A. gebraucht u. zweitens reicht die von Holleman angegebene Menge A. für hochgrädige Düngesalze bei weitem nicht aus. (ChZ. **17**. 244—45. [7. New-York.) Hefelmann.

W. Lenz, *Reaktion von Cocaïn und Pilocarpinsalz mit Calomel.* Nach Scheli (**91**. I. 471) wird ein Gemisch von Cocaïnsalz mit Calomel an feuchter Luft oder durch Anhauchen schwarz. Nach dem Vf. bildet sich dabei unter Abscheidung von Quecksilber ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Cocaïnsalz. Die Rk. ist jedoch nicht für das Cocaïnhydrochlorid allein charakteristisch, Pilocarpinhydrochlorid giebt dieselbe, wie Vf. gefunden hat, noch intensiver. Bei dem Mangel an Rkk. für das letzte Salz dürfte die Entdeckung des Reduktionsvermögens gegen Calomel von Wert sein. (PCH. **34**. 79. 9/2.) Sachse.

Arthur G. Green, *Über die qualitative Untersuchung von Kohlenteerfarbstoffen.* Die von dem Vf. aufgestellten Tabellen benutzen im wesentlichen das von Weingärtner (**87**. 376) angewandte Einteilungsprinzip in l. und unl., saure und basische Farbstoffe und nach dem Verhalten gegen Reduktions- u. Oxydationsmittel. Basische Farbstoffe werden durch eine wss. Lsg. von 10% Tannin u. 10% Natriumacetat gefällt, saure nicht. Bei der Reduktion verfährt man am besten so, dafs man Zinkstaub zu der Lsg. fügt u. tropfenweise verd. HCl, wobei man einen Überschufs von Säure vermeidet. Solche Leukoverbb., die sich nicht schnell an der Luft in die ursprünglichen Farbstoffe zurückverwandeln, werden durch Chromsäure oxydiert, und zwar basische Stoffe mit 1%iger Chromsäure, saure mit einer Lsg. von 1% Chromsäure oder Dichromat in 5%iger H_2SO_4. Erwärmen befördert zuweilen die Einw. der Chromsäure. Das mit Chromsäure betupfte Papier mufs bei sauren Farbstoffen über eine Flasche mit konz. NH_3 gehalten werden. Die Glieder einer Gruppe unterscheidet man von einander durch ihr Verhalten gegen wss. Säuren und Alkalien, konz. H_2SO_4, A. etc. und durch ihr Färbevermögen nach den von Witt, Weingärtner u. a. gegebenen Vorschriften.

Gruppe I. In W. l. Farbstoffe.

A. Durch Tanninlsg. gefällt: Basische Farbstoffe.

Die Lsg. wird mit Zinkstaub und HCl reduziert und ein Tropfen der entfärbten Lsg. auf Filtrierpapier gebracht.

1. Die ursprüngliche Farbe kehrt an der Luft schnell zurück: *Axin-*, *Oxazin-*, *Thiazin*, und *Acridin*-Farben.

Rot.	Gelb und Orange.	Grün.	Blau.	Violett.
Toluylenrot, Safranin, Pyronin, Acridinrot.	Phosphin, Benzoflavin, Acridingelb, Acridinorange.	Azingrün.	Methylenblau, Neu-Methylenblau N, Thioninblau, Toluidinblau, Meldola's Blau, Muscarin, Neutralblau, Baseler Blau R und BB, Neu-Methylenblau GG, Nilblau, Capriblau, „Fast Black", Indazin M, Metaphenylenblau B, Paraphenylenblau, Indamine.	Malve, Amethyst, Neutralviolett, Echtes Neutralviolett, Pflanzenviolett, Paraphenylenviolett, Indamine.

2. Die Farbe kehrt an der Luft nur langsam wieder und wird durch 1%ige Chromsäurelsg. zurückgerufen; *Triphenylmethanfarben* und *basische Phtaleïne.*

Rot.	Gelb und Orange.	Grün.	Blau.	Violett.
Magenta, Isorubin, Rhodamin[1]).		Malachitgrün, Brillantgrün, Methylgrün, Jodgrün.	Victoriablau B (die wiederkehrende Farbe ist etwas grüner) Victoriablau 4 R, Nachtblau.	Methylviolett, Krystallviolett, Hofmannviolett, Benzylviolett, Äthylpurpur Reginapurpur.

3. Die ursprüngliche Farbe kehrt nicht zurück: Gelb u. Braun, Auramin[2]), Thioflavin[3]), Chrysoidin, Bismarkbraun.

[1]) Ein Tropfen auf Filtrierpapier an der Flamme getrocknet wird prachtvoll violett.

[2]) Wird nur langsam reduziert.

[3]) Die Farbe kehrt schneller zurück als bei den Rosanilinen.

B. Durch Tanninlsg. nicht gefällt: Saure Farbstoffe.

Die wss. Lsg. wird mit Zinkstaub und HCl oder Zinkstaub und NH_3 reduziert und ein Tropfen auf Filtrierpapier gebracht.

1. Die Lsg. wird entfärbt.

Die ursprüngliche Farbe kehrt schnell an der Luft zurück; *Sulfonierte Axine, Oxazine, Thiazine* etc. Lösl. Induline[1]), l. Nigrosine, Resorcinblau, Azurin, Thiokarmin, Baseler Blau RS und BBS, Gallaminblau, Gallocyamin, Gallanilindigo PS, Indigokarmin, Saffrosin, Azokarmin, Mikadoorange[1]).

Die Farbe kehrt an der Luft nicht zurück, wird aber durch Chromsäure und NH_3-Dampf hervorgerufen. Die wss. Lsg. des Farbstoffes wird angesäuert und mit Ä. geschüttelt.

Der Ä. extrahiert den Farbstoff und entfärbt die wss. Lsg.: *Phtaleïne* und *Aurine*, Uranin, Chrysolin, Eosin, Erythrin, Phloxin, Erythrosin[2]), Rose Bengale[2]), Cyclamin. Aurin, Corallin.	Der Ä. bleibt farblos: *Sulfonierte Triphenylmethanfarbstoffe.* Saures Magenta, Saure Violette, Formylviolett, Alkaliblau, l. Blau, Patentblau, Echtes Grün (bläulich), Saures Grün, Guineagrün, Chromviolett.

Die ursprüngliche Farbe kehrt überhaupt nicht zurück: *Azo-, Nitro-, Nitroso-* und *Hydrazinfarben.*

Auf Platinblech erhitzt:

Verpufft unter Bildung farbiger Dämpfe: *Nitrofarben.* Pikrinsäure, Victoriagelb, Aurantia, Martinsgelb, Naphtolgelb S, Brillantgelb, Aurotin.

Brennt ruhig ab oder verpufft langsam unter Entwicklung gefärbter Dämpfe: *Azo-, Nitroso-* und *Hydrazinfarben.*

Mit dem Farbstoff wird ungebeizte Baumwolle gefärbt.

Widersteht warmer Seife: Substantive Azofarben.	Wird durch warmes Seifenwasser streifig: Gewöhnliche Azofarben, Naphtolgrün B, Tartrazin.

[1]) Wenn die Reduktion zu weit fortgeschritten ist, kehrt die Farbe nicht zurück.

[2]) Durch die Chromsäure wird Jod entbunden und verschwindet im NH_3-Dampf.

2. Wird durch Zink und NH_3 nicht entfärbt, sondern in bräunlichrot umgewandelt; die ursprüngliche Farbe kehrt an der Luft schnell zurück: Alizarin S, Alizarinblau S, Coerulin S.

3. Sehr langsam und unvollkommen durch Zn und NH_3 entfärbt: Claytongelb, Thiazolgelb, Turmerin, Mimosa.

4. Durch Zn u. NH_3 nicht, durch Zn u. HCl nicht oder sehr langsam entfärbt: Chinolingelb S, Primulin, Thioflavin S, Oxyphenin.

Gruppe II. In W. unl. Farbstoffe.

Dieselben werden mit einigen Tropfen 5%iger Natronlauge behandelt.

Der Farbstoff löst sich. Die alkal. Lsg. wird mit Zn und NH_3 behandelt.		Der Farbstoff bleibt ungelöst.				
		Löslich in 70%igem A.				Unl. in 70%ig. A.
Entfärbt oder in hellbraun verändert. Die Farbe kehrt an der Luft schnell zurück: Coeruleïn, Galleïn, Gallocyanin, Gallanilviolett RS, Gallanilblau P, Galloflavin, Alizarinblau, Alizarincyanin, Alizarincyaninschwarz, Rufigallol.	Entfärbt oder in braun verwandelt. Die Farbe kehrt an der Luft nicht zurück: Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Alizarinorange, Alizarinbordeaux, Alizaringelb GG und R, Chrysamin, Sudanbraun, Patentfustin, Myrthen- oder Russischgrün, Gambin R und G, Dioxin.	Lösung fluoresziert nicht. Zusatz von 33%iger Natronlauge zur alkohol. Lösung.		Lsg. fluoresziert, Zusatz von 33%iger Natronlauge zur alkoh. Lösung.		Indigo, Anilinschwarz, Primulinbase.
		Die Farbe wird rötlichbraun: Indulin, Nigrosin, Rosanilinblau, Diphenylaminblau.	Die Farbe wird nicht geändert; Indophenol, Sudan II und III, Karminnapht.	Fluoreszenz zerstört: Magdalarot.	Fluoreszenz bleibt: Spiritusеosine, Cyanosin.	

(JSI. **12**. 3—7. London Section. [9/1.*].) BODLÄNDER.

J. Schermer, *Zwei neue Reaktionen auf Santonin.* Wenn man eine Spur Santonin mit 20—30 mg Cyankalium schmilzt, so erhält man eine rote, schnell rotbraun werdende Masse. Mit W. oder verd. Kalilauge aufgenommen, giebt die Schmelze eine braune, stark grün fluoreszierende Lsg. Mit Ätzkali geschmolzen, giebt Santonin eine rote Masse, die in W. mit roter, bald braungelb werdender Farbe sich löst. Cantharidin und Pikrotoxin, die man bei der Analyse eventuell mit Santonin zusammen erhalten könnte, geben diese Rkk. nicht. (NedPh. **5**. 50. Pharm. Lab. Utrecht.) MUHLERT.

A. Béhal und **E. Choay**, *Analyse der offizinellen Kreosote. Guajakol.* Zwei Produkte verlangen in der Therapeutik immer mehr Aufmerksamkeit, das *Kreosot*, ein Gemisch von Phenolen und Phenoläthern, und das *Guajakol*. Eine Prüfung der im Handel vorkommenden Kreosote ist wegen ihrer wechselnden Beschaffenheit sehr notwendig, zu deren Ausführung Vf. folgende allgemeine Gesichtspunkte angeben. Bromwasserstoff nimmt bei gewöhnlichem Drucke das Methyl aus den Methyläthern der Phenole vollständig heraus. Die Monophenole lassen sich leicht mit Wasserdämpfen fortreiſsen, während die Polyphenole nicht merkbar fortgerissen werden. Ä. entzieht einer wss. Lsg. vollständig das Brenzkatechin und das Homobrenzkatechin, ebenso wie die Monophenole. Bzl. erlaubt, Brenzkatechin und Homobrenzkatechin fast genau zu trennen. Zur Ausführung der Analyse auf Grund dieser Angaben bemerken Vff. noch kurz: Man läſst einen Strom HBr durch das Kreosot bei Ggw. einer geringen Menge W. hindurchgehen. Es findet Entmethylierung der Polyphenoläther statt.

Man destilliert mit Wasserdämpfen, wobei die Monophenole mit übergehen, die Polyphenole im Rückstand bleiben. Man erschöpft beide Fll. mit Ä., wobei man aus dem Destillate die Monophenole aus dem Rückstande die Diphenole erhält. Endlich trennt man beide Katechine mit Bzl.

Guajakol. Die Angaben über diese Substanz sind sehr verschieden. Vff. haben sie synthetisch durch Methylierung des Brenzkatechins dargestellt und finden, daſs das Guajakol ein fester, weiſser, krystallinischer Körper ist, F. 28,5°, K. 205,1°, D_0. 1,1534, D_{15}. 1,143. (Cr. **116**. 197—200. [30/1.*].) SACHSSE.

Morton Liebschütz, *Bemerkungen über die Analyse der Dynamite hinsichtlich der Bestimmung des Nitroglycerins.* Wenn der zu untersuchende Dynamit ätherlösliche organische Körper, wie Schwefel, Harz, Campher etc. enthält, so gelingt es nicht, das Nitroglycerin auf die gewöhnliche Weise zu bestimmen, daſs man in dem Ätherextrakt mit Hilfe des LUNGE'schen Nitrometers das NO ermittelt. Es gelingt dies aber, wenn man den Ätherextrakt mit 80%iger Essigsäure aufnimmt, worin das Nitroglycerin ll. ist, und einen aliquoten Teil dieser Lsg. nach dem SCHLÖSING-JEAN'schen Verf. zersetzt. Die Menge des entwickelten NO wird verglichen mit derjenigen, welche eine titrierte Lsg. von reinem Nitroglycerin in Essigsäure entwickelt. Ob die Methode auch brauchbar ist bei Anwesenheit anderer Nitroverbb., hat Vf. nicht untersucht. (Msc. [4.] **7**. 14—16.) MUHLERT.

L. A. Hallopeau, *Analyse des Magensaftes.* Vf. bringt zu einer früheren Mitteilung (**92**. II. 637) noch einige Nachträge und Ergänzungen. Die vorliegende Methode ist streng nur anwendbar auf das *Fibrinpepton.* Bei der Verdauung des Fibrins sind *Syntonin* u. *Fibrinpepton* die wichtigsten Prodd., u. Vf. hat daher nach einem Verf. gesucht, um beide Substanzen gleichzeitig (nicht nacheinander) in zwei verschieden Portionen des Magensaftes zu bestimmen. Das *Pepton* wird in einer Portion nach Entfernung der anderen Albuminoide nach dem HOFMEISTER'schen Verf. bestimmt. Zu 10 ccm Magensaft setzt man 2 ccm einer 10%igen Na-Acetatlsg. und dann einige Tropfen einer 5%igen Ferrichloridlsg. Sobald die Lsg. eine rotbraune Färbung angenommen hat, hört man mit dem Zusatze des Ferrichlorids auf und neutralisiert mit Soda, wobei man einen Überschuſs vermeidet. Man erhitzt dann zum Sieden und filtriert nach dem Erkalten. Das Filter wird sorgfältig mit k. W. ausgewaschen, und das Filtrat wird ungefähr mit seinem gleichen Volum einer 10%igen Merkurinitratlsg. versetzt. Man schüttelt etwas um, läſst das Quecksilberpeptonat vollständig absetzen und bringt auf ein gewogenes Filter, das man mit k. W. auswäscht, bis das Filtrat nicht mehr mit H_2S gefällt wird. Das Gewicht des bei 106—108° getrockneten Peptonats multipliziert man mit 0,666, um das Gewicht des Peptons zu finden. In einer zweiten Portion des Magensaftes bestimmt man das Syntonin. 10 oder 20 ccm des Saftes werden genau mit Soda neutralisiert, das Syntonin fällt aus, man läſst den Nd. sich absetzen und sammelt ihn auf einem gewogenen Filter, das man mit k. W. auswäscht und bei 100° trocknet.

In der Fl., aus der man das Syntonin abgeschieden hat, kann man Albumin u. Hemialbumose bestimmen. Um das Albumin zu fällen, setzt man der Fl. einen Tropfen Essigsäure zu und erhitzt $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade. Das Filtrat von dem dadurch in Flocken abgeschiedenen Albumin wird mit pulverförmigem Chlornatrium versetzt, wodurch Hemialbumose sich ausscheidet. (JPCh. [5.] **27**. 126—28. 1/2.) SACHSSE.

Weiss, *Zur Bestimmung des Fettgehalts in der Milch.* Folgendes Verf. wird vorgeschlagen: In eine 300 ccm-Flasche bringt man 30 g Milch, mischt mit 3 g offiz. NaOH-Lsg. und fügt nach und nach 60 g PAe., am besten in 3 Portionen hinzu, und schüttelt nach jedem Zusatze so lange kräftig durch, bis die Fl. völlig homogen geworden ist. Mischt sich die letzte Portion PAe. schwer oder gar nicht, so stellt

man $^1/_4$ Stunde beiseite und bewirkt dann die Mischung sehr leicht. Die Mischung stellt ein tagelang haltbares Liniment dar, das sich auf Zusatz von 20 g Spiritus nach kräftigem Schütteln und öfterem Umschwenken derart scheidet, daſs nach 6 Stunden die PAe.-Schicht nicht mehr zunimmt. Nach 24 Stunden haben sich drei scharf abgegrenzte Schichten gebildet: eine untere, klare und gelbe, eine mittlere etwas trübe und eine obere, klare und farblose, die alles Fett enthält. Von der PAe.-Fettlsg. gieſst man nach 3—6 Stunden eine durch Differenzwägung festzustellende Menge in eine geräumige, flache Schale ab, läſst erst bei 50° abdampfen u. trocknet dann bei 100°.

Will man die Fll. nicht abwägen, so schüttelt man 25 ccm Milch mit 3 ccm NaOH-Lsg. und dreimal mit je 25 ccm PAe. In 50 ccm der Fettlsg. bestimmt man dann durch Abdampfen das Fett u. berechnet es auf Gramme Fett in 100 ccm Milch. (Die Verff. dürften sich in der Praxis kaum einbürgern. D. Ref.) (PZtg. 38. 57. Neutomischel.) HEFELMANN.

Deltour, *Stärkebestimmung nach Baudry.* Dieses Verf. soll nach folgender Vorschrift exakte Resultate liefern: In einen 200 ccm-Kolben bringt man 5,376 g des gut zerkleinerten Rohmaterials (entsprechend dem LAURENT'schen Normalgewicht 16,19 g für Zucker), setzt 0,48 bis höchstens 0,50 g reine kryst. Salicylsäure zu, kocht 40—50 Min. im $CaCl_2$- oder Sandbade, füllt mit W. bis ca. 200 ccm auf, kühlt ab, fügt 1 ccm NH_3 zu u. stellt genau auf 200 ccm ein. Man erhält eine klare, im 400 mm-Rohr polarisierbare Lsg. von reiner Stärke, die sich mit J blau färbt u. selbst bei 10 Min. langem Sieden FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert. Die Lsg. zeigt bei 15—18° α_D = +200,25, wenn für Rohrzucker α_D = +66,5 ist. (Bull. Ass. Belge Chim. 6. 154; ChZ. **17**. Rep. 42.) HEFELMANN.

H. und A. Malbot, *Rotationsvermögen der Traubenmoste in Algerien.* Aus gewissen Erscheinungen schlieſsen Vff., daſs aufser dem Rohrzucker u. dem Invertzucker sich, wenigstens in den Mosten heiſser Klimate, noch eine linksdrehende Verb. befindet, die Ursache zu Täuschungen werden kann. Die Substanz kommt in beträchtlichen Mengen in algerischen Weinen vor, sobald alle reduzierende Glykose verschwunden ist, wahrscheinlich ist aber die anfängliche Menge in den Mosten noch viel gröſser. Erhitzt man eine wss. Lsg. der Substanz lange Zeit mit HCl, so erhält man eine Fl. die reichlich Kupferoxyd reduziert, jedenfalls ist aber dazu viel längeres Erhitzen notwendig, als um Rohrzucker mit HCl zu invertieren. (BPar. [3.] 9. 70 bis 71. 5/2.) SACHSE.

Technische Chemie.

G. Lunge und C. Pret, *Über die Darstellung von Chlor mittels Braunstein und Salpetersäure.* Nach dem 1862 von SCHLÖSING angegebenen Verf. läſst man zur Darst. von HCl auf 1 Mol. MnO_2 und 2 Mol. HCl wenigstens 2 Mol. HNO_3 einw. Man erreicht dadurch, theoretisch, daſs alles Cl der HCl in Freiheit gesetzt wird, während alles Mn in $Mn(NO_3)_2$ übergeht, das durch Erhitzen leicht in MnO_2 und N_2O_4 zers. und in den Betrieb zurückgeführt wird. SCHLÖSING erhielt bei seinen Verss. 90—96% Cl der HCl in freiem Zustande; das regenerierte MnO_2 kam auf 93,3% u. die regenerierte HNO_3 auf 91% der angewandten Mengen. — Die Untersuchungen der Vff. über das SCHLÖSING'sche Verf. erstreckten sich auf folgende Punkte: 1. Lassen sich durch Temperaturregelung die beiden Phasen des Prozesses: Cl-Entwicklung und Rückbildung des MnO_2 aus $Mn(NO_3)_2$ genügend auseinander halten? — 2. Welcher HNO_3-Überschuſs ist erforderlich? — 3. Ist eine Verd. mit W. zweckmäſsig u. welche? — 4. Wieviel Prozente freies Gesamt-Cl wird erhalten? — 5. Wieviel Prozente MnO_2 kann man regenerieren? — 6. Wie verhält sich das eventuell

entstehende NOCl? — 7. Wieviel HNO_3 läfst sich aus den N-Oxyden regenerieren? — 8. Ist reines N_2O_4 durch Luft und W. quantitativ in HNO_3 umzuwandeln?

Die Versuche ergaben zunächst, dafs man zur Gewinnung der gröfstmöglichen Menge von Cl (98—99%) erstens einen Überschufs von 75% HNO_3 über die theoretische Menge, zweitens einen Zusatz von $^1/_7$ Vol. W. zu dem Säuregemenge und drittens eine Temperatur von 135° braucht, dafs aber bei Einhaltung dieser Verhältnisse 98—99% der theoretischen Menge des Gesamt-Cl der HCl gewonnen werden. Hierbei ist freilich zu bemerken, dafs das Cl zum Teil aus NOCl stammt.

Durch Erhitzen des $Mn(NO_3)_2$ bis auf 250° wurden von dem angewandten MnO_2 97,5—99,8% regeneriert, so dafs auch in dieser Beziehung das SCHLÖSING'sche Verf. befriedigt. Von der HNO_3 wurden unter geeigneten Versuchsbedingungen: Erhitzen des Rückstandes von $Mn(NO_3)_2$ auf 250° unter Saugen mit Luft 84—90% regeneriert. Der Rest war zum Teil in Form von NOCl schon während der Cl-Entwicklung verloren gegangen. Nach GOLDSCHMIDT ist NOCl das einzige Prod. neben Cl bei der Einw. von HNO_3 auf HCl: $HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + Cl_2 + NOCl$. Eingehende Verss. lehrten, dafs nur etwa 1% des Cl als NOCl entsteht bei dem SCHLÖSING'schen Prozesse, und dafs auch nur ein entspr. kleiner Teil des HNO_3-Verlustes auf diese Quelle zurückzuführen ist. Der Rest des HNO_3-Verlustes, 10—16%, kommt zu ca. 8% schon auf die Cl-Entwicklung, während das übrige jedenfalls in Form niedrigerer N-Oxyde verloren geht. Bei dem SCHLÖSING'schen Prozefs ist also mindestens ein Verlust von 10%, vielleicht bis 16% der HNO_3 zu rechnen. Durch geeignete technische Vorrichtungen wird es vermutlich gelingen, die niederen N-Oxyde zu HNO_3 zu regenerieren, während an eine Verhütung der bei der Cl-Entwicklung entstehenden HNO_3-Verluste, etwa 8%, im Grofsen nicht zu denken ist.

Verss., betr. die vollständige Umwandlung von N_2O_4 in HNO_3 mittels Luft und W. ergaben, dafs man etwa 90—94% von N_2O_4 im Zustande von HNO_3 wieder gewinnen kann, selbst wenn man die Absorptionsgefäfse auf 20—30° erwärmt; der Rest der HNO_3 wird vollständig als NO wiedergewonnen. Grofse Abkühlung kann man sich daher in praxi ersparen. Die erste Absorptionsflasche hielt schon 80% N_2O_4 als HNO_3 zurück. (ZAng. 1893. 99—106. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polyt.) HEFELMANN.

Eugen Langen, *Verfahren der Zuckerraffination ohne Nachprodukte.* Der gel. Rohrzucker wird nach dem Filtrieren wie gewöhnlich auf körnige Füllmasse gekocht und das Erstprodukt Raffinade gewonnen. — Der erste Sirup, der Grünsirup, wird auf Faden oder Korn eingedickt, die M. nach dem WULF'schen (BOCK'schen) Verf. der Krystall. in Bewegung unter Einimpfung von Zuckerkrystallen zur erneuten Kryst. gebracht und die Masse durch die fraktionierte STEFFEN'sche Zuckerwäsche in weifslichen Krystallbrei und geringwertigen Sirup zers. Dann leitet man W. in dünnen, gleichmäfsig über die Oberfläche verteilten Strahlen auf die Masse, die anfangs erhaltene Zuckerlsg. dient als Kochkläre für das Erstprodukt, die zuletzt erhaltene Lsg. zur Darst. der Deckkläre. — Der vom Zweitprodukt abgepumpte Sirup wird wieder eingedickt und nach WULF behandelt. Die M. wird zentrifugiert und der erhaltene scharfkörnige, gelbliche Kornzucker (Drittprodukt) zur Krystalleinimpfung bei der Krystallisation des Zweitproduktes verwendet. Der Zucker des Zweitproduktes wird also bei diesem Verf. mit dem Zucker aus dem Grünsirup des Zweitproduktes, dem eigentlichen Drittzucker, zu einem Krystall vereinigt u. gelangt nach der fraktionierten Auswaschung mit dem Zucker des Drittproduktes zusammen als weifse, fast 100° polarisierende Zuckerlsg. in den Kreislauf der Raffinerie zurück.

Es wird also nach diesem Verf. sämtlicher aus den Nachprodukten der Raffinerie durch Umkrystallisieren gewinnbare Polarisationszucker in Form einer fast chemisch-reinen Zuckerlsg. in den Raffineriebetrieb zurückgeführt, indem man die mittels

Krystallisation in Bewegung aus den eingedickten, geringwertig erhaltenen Kornzucker als Krystallerreger in die nächst bessere M. einimpft und das resultierende kombinierte Krystallprodukt systematisch mit Zuckerlsg. wäscht. (Öst. Pat. v. 25/8. 92.; ÖU. **21**. 938—39. Köln.) HEFELMANN.

Courtonne, *Fällung von Glykose und Lävulose durch Baryt.* Erwärmt man eine farblose Lsg. von 17 g Invertzucker in 100 ccm mit 1 Mol. $Ba(OH)_2$ oder $Sr(OH)_2$, so entsteht bei 70° ein starker, fast farbloser Nd., der aber sofort verschwindet, während sich eine tief dunkle, nicht reduzierende Lsg. von Ba- oder Sr-Salzen bildet, die durch CO_2 nicht gefällt werden. Nimmt man 2—3 Mol. der Basen, so entsteht eine dunkle Fällung, die sich nur langsam wieder l., im übrigen sich aber ebenso verhält. Da jedoch eine wirkliche Fällung, wie sie BEAUPRET angiebt, nie eintritt, so ist die Anwendung von $Ba(OH)_2$ zur Säftereinigung nutzlos. (Bull. Ass. Chim. **10**. 564: ChZ. **17**. Rep. 42.) HEFELMANN.

Alfr. Zweifel, *Darstellung von Kognak in Spanien.* Spanischer Weifswein wird der Dest. unterworfen und das 35—40° zeigende Destillat nochmals dest., wobei der Vorlauf und Nachlauf beseitigt, bez. späteren Destillationen zugeführt wird, und nur der mittlere Ablauf von 70—75° aufgesammelt wird. Dieser wird in eichenen Fässern gelagert (gealtert) u. nach erfolgter Entw. der Blume durch dest. W. (das mit Kognak gemischt und auf 20—22° Alkoholstärke gebracht, ebenfalls gealtert worden ist) auf die im Handel gewünschte Stärke von meistens 50° gebracht. Eine leichte Abrundung des etwas stechenden Geschmackes, welchen jeder reine Kognak zeigt, wird durch Zugabe von 1—2% Zucker bewerkstelligt. Die Verwendung von Kolonnenapparaten, die einen Kognak von der gewünschten Stärke in einer Dest. liefern würden, giebt ein weniger feines Prod. Auch bei Einführung hochgradigen Kognaks (60—75°), der erst bei uns mit einfachem dest., nicht gealtertem W. oder gar gewöhnlichem Brunnenwasser auf 50° verd. worden ist, erreicht man kein abgerundetes Produkt. (PCH. **34**. 85. 9/2.) SACHSSE.

Patente.

J. Thiele, Halle a. S., *Darstellung von Amidotetrazotsäure.* Die durch Einw. von salpetriger Säure auf die Salze des Amidoguanidins, $CN_3H_4.NH_2$, entstehenden Diazoverbb. dieses Körpers spalten beim Erwärmen mit Natriumacetat Säure ab, wobei das frei werdende Diazoguanidin sich zu einer neuen Säure, der Amidotetrazotsäure, kondensiert. Diese Verb. läfst sich in saurer Lsg. diazotieren und mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen kombinieren.

Bei der Darst. können an Stelle von Natriumacetat andere Salze organischer Säuren, auch Borate, Carbonate, Oxyde und Hydroxyde von Schwermetallen und Magnesium, Ammoniak oder auch verd. Mineralsäuren benutzt werden.

Die Amidotetrazotsäure krystallisiert aus W. in Blättern oder Prismen vom F. 199°. Charakteristisch für die Säure ist, dafs ihre wss. Lsg. Silber-, Mercuri- und Mercurosalze weifs, Cuprisalze grün fällt. (Pbl, **14**. 7. DRP. 65 584. 20/9. 91.)

F. J. Bergmann, Neheim a. d. Ruhr, *Destillation von Holzkleie und Holzabfällen.* Um die Abfälle von ihrem hohen Wassergehalt zu befreien und somit erst destillationswürdig zu machen, werden sie in Preasen einem Druck von etwa 300 Atm. ausgesetzt und hierdurch zu scheibenförmigen, durchlöcherten Brikets geformt. Man erhält dann gleich bei der Dest. einen ziemlich starken Holzessig und erspart die sonst nötig werdende Entfernung beigemengter grofser Wassermengen. (Pbl. **13**. 1057. DRP. 65 447. 31/1. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 7. März 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 13. 29. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Albert Colson, *Einwirkung der Temperatur auf das Rotationsvermögen der Flüssigkeiten.* Nach der mehrfach ausgesprochenen Ansicht des Vfs. stehen die Thatsachen nicht immer mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs im Einklange, im besonderen kann der Sinn der Drehung von der stereochemischen Theorie nicht bestimmt vorausgesagt werden. Vf. will nun durch weitere Beispiele zeigen, daſs die Grundlagen des Begriffs des Asymmetrieproduktes eine tiefergehende Prüfung nicht immer aushalten. Löst man in Anilin entweder Diacetylweinsäure oder deren Anhydrid, so erhält man Linksdrehung. Es war dies wahrscheinlich, weil sich in beiden Fällen Salze oder Amide der Diacetylweinsäure bilden, die selbst linksdrehend ist. Für beide Lsgg. würde aber das Asymmetrieprodukt im Gegenteil Rechtsdrehung anzeigen, da C_6H_5N schwerer ist als $C_2H_4O_2$. Hier spielt das W. keine Rolle, und die mögliche Bildung molekularer Verbb. zwischen überschüssigem Anilin und den Verbb. dieser Base würde kein Licht auf den wahrscheinlichen Sinn der Drehung werfen. Übrigens würde eine solche Annahme mehr als die Hälfte der Beispiele, die man als Stützen des Asymmetrieproduktes angeführt hat, zweifelhaft machen, denn man müſste nicht nur die wss. Lsgg. von Tartraten, Malaten und von Asparagin, sondern auch die Lsgg. in A. u. Bzl., mit denen Guye gearbeitet hat, ausscheiden. da diese auch molekulare Verbb. bilden können.

Ist der Sinn der Drehung, wie die Stereochemiker annehmen, durch die Stellung der Radikale im Raume bestimmt, so wird das Drehungsvermögen durch physikalische Ursachen, die den Zustand des Körpers ungeändert lassen, nicht beeinfluſst werden. Durch Abkühlung einer Fl. kann man den Wert der Drehung nicht bloſs beträchtlich ändern, sondern kann auch deren Sinn umkehren, wie Vf. an den folgenden Beispielen verschiedener Äther zeigt:

	−40°	−21°	−4°	+15°	+40°	+100°
Isobutylamyläther . . .	−0° 6′	+0° 4′	+0° 11′	+0° 13′	+0° 15′	—
Diisoamyläther	?	+0 21	+0 35	+0 42	+1 3	1,16
Methylamyläther	+1 4	+0 10	+0 12	+0 20	+0 28	—

Die Ablesungen beziehen sich auf eine Schicht von 0,2 m Länge. Hiernach sieht man, daſs physikalische Ursachen das Drehungsvermögen mancher Fll. beträchtlich ändern und selbst das Vorzeichen umkehren können. Die chemische Konstitution scheint also nicht für den Wert und den Sinn der Drehung der vorwaltende Faktor zu sein. (Cr. **116**. 319—22. [13/2.*].) Sachsse.

A. Leduc, *Neues System der Atomgewichte, teilweise gegründet auf die direkte Bestimmung der Molekulargewichte.* Die zur Zeit allgemein gebrauchten Atomgewichte führen dazu, verschiedene Molekularvolume für solche Gase anzunehmen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften sehr nahe stehen, und sie widersprechen auſserdem zum Teil den aus den elektrochemischen Äquivalenten abgeleiteten Zahlen. Die Unters. von Hinrichs hat ergeben, daſs eine der Fundamentalbestimmungen, aus

denen die bisher angenommenen Atomgewichte abgeleitet wurden, nämlich die Zers. des Kaliumchlorats keineswegs durchaus zuverlässig ist. Der Vf. hat früher gezeigt, daſs das Atomgewicht des *Sauerstoffs* = **15,88** ist, seine Dichte bezogen auf Luft = 1,105 03, die des *Stickstoffs* bezogen auf Luft 0,972 03. Da der Stickstoff einen kritischen Punkt besitzt, der dem des Kohlenoxyds sehr nahe liegt, ist anzunehmen, daſs sein Molekularvolum dem des CO gleich ist. Letzteres hat, bezogen auf O, als Einheit, den Wert 1,0001, u. daraus ergiebt sich als Atomgewicht des *Stickstoffs* $\frac{15{,}88 \times 0{,}972\,03}{1{,}105\,03} \times 1{,}0001 =$ **13,97**, während Stas die Zahl 13,94 fand. Das Verhältnis von $Ag : NO_3$ im Silbernitrat ist nach den übereinstimmenden Ergebnissen vieler Autoren 1,7395, und daraus ergiebt sich, da NO_3 nach des Vfs. Ermittelung 61,61 ist, das Atomgewicht des *Silbers* zu **107,17**. Eine sehr ähnliche Zahl, 107,15, folgt aus Unters. von Mascart (1882) über die elektrolytische Zers. von W. und Silbernitrat. *Chlor*, *Brom* und *Jod* haben unter Zugrundelegung der Bestimmungen von Stas u. des Atomgewichtes 107,17 für Silber die Werte **35,21**, **79,39** u. **125,96**. Für *Kohlenstoff* ergiebt sich der Wert **11,916**. Berechnet man auf Grund dieser Atomgewichte u. der Bestimmungen der Dichte verschiedener Gase deren Molekularvolume, so ergiebt sich, daſs im allgemeinen bei steigendem kritischen Punkt das Molekularvolum abnimmt. Abweichungen beim Chlor, dem Grubengas, dem Stickoxydul und dem Cyan führt der Vf. auf Unreinheiten der für die Bestimmung der Dichte benutzten Gase zurück und will experimentell prüfen, ob sich seine Annahme bestätigt (vgl. S. 197). (Cr. **116**. 383—86. [20/2.*].) Bodländer.

L. Marchis, *Über die Mischungen von Äther und Wasser*. Aus Verss. von Regnault, wonach eine Mischung gleicher Volume Ä. und W. bei allen Temperaturen eine Dampfspannung besitzt, die der des wasserfreien Ä. gleich ist, hat Duhem eine Reihe Salze über die Statik der Mischungen zweier flüchtiger Fll. abgeleitet. Duhem's Folgerungen sind nur richtig, wenn alle Lagg. von W. in Ä., die im Gleichgewicht mit einer Lag. von Ä. in W. sich befinden, oder homogene Lagg. von W. in Ä. ohne überschüssiges W. die Spannung des wasserfreien Ä. zeigen. In Verss., in welchen die Dampfspannung solcher Mischungen nach der Methode von Raoult bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung eines Rückfluſskühlers untersucht wurde, ergab sich, daſs in der That homogene Lagg. von 0—4 ccm W. in 100 ccm Ä. und Mischungen aus einer wss. und einer äth. Schicht, die entstehen, wenn man 5—200 ccm W. mit 100 ccm Ä. mengt, $K_{760,57}$. 35° besitzen. (Cr. **116**. 388—90. [20/2.*] Caën.) Bodländer.

H. Le Chatelier, *Über die Bildungswärme des Aragonits*. Auf Grund der Verss. von Favre und Silbermann nimmt man allgemein an, daſs bei der Umwandlung von einem Äquivalent (50 g) Aragonit in Calcit zwei Cal. entwickelt werden. Aus Unterss. über die Umwandlung von amorphem Calciumcarbonat in Aragonit oder Calcit schloſs der Vf., daſs das Zeichen und der Wert der Umwandlungswärme ein anderes sein müſste. Durch Auflösung von reinem Kalkspat und von Aragonit in so viel verd. Salzsäure, daſs alle CO_2 gelöst blieb, wurde im Berthelot'schen Kalorimeter für die Umwandlungswärme des Aragonits in Calcit der Wert —0,3 Cal. ermittelt. Da Aragonit demnach eine gröſsere Dichte und höhere Bildungswärme als Calcit besitzt, muſs für ihn die Zone der Beständigkeit ebenso wie für den Quarz und den Diamant niederen Temperaturen und höheren Drucken entsprechen, als diejenigen sind, bei welchen ihre umkehrbare Umwandlung stattfindet. Die Umwandlungstemperaturen sind nicht bekannt; sicher ist nur, daſs sie bei gewöhnlichem Druck niedriger liegen als 300° für den Aragonit, 1000° für den Quarz und 2000° für den Diamant, Temperaturen, bei welchen diese Körper die umgekehrte Umwandlung erfahren. Um die Krystallisation dieser Körper durch direkte Umwandlung ihrer

amorphen Varietäten zu bewirken, müssen sehr hohe Drucke und sehr niedrige Temperaturen angewandt werden. Bei niedrigen Temperaturen kann man aber chemische Umlagerungen nur in Ggw. von geeigneten Mineralisatoren erhoffen. Quarz wurde von HAUTEFEUILLE auf diesem Wege durch die Ggw. von Alkalivanadaten erhalten. Einen ähnlichen Weg zur Darst. von Aragonit aus gefälltem Calciumcarbonat hat der Vf. bisher noch nicht gefunden. (Cr. **116**. 390—92. [20/2.*].) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

K. Olszewski und **A. Witkowski**, *Optische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs.* Zur Ermittlung der Lichtbrechung benutzten Vff. die totale Reflexion. Der flüssige O befand sich in einem mit einer Reihe schützender Hüllen umgebenen, mit Fenstern versehenen Blechkasten. In den O tauchte eine aus zwei Plangläsern gebildete Doppelplatte mit einer Luftschicht von 0,006 mm Dicke zwischen ihnen, die von aufsen um genau meſsbare Winkel gedreht werden konnte; monochromatisches Licht fiel durch den flüssigen O mit der Doppelplatte, und die Brechung wurde ermittelt aus den hellen Interferenzfransen, die man mit dem Netze des Fernrohrs an den Rändern des Feldes der totalen Reflexion beobachten konnte. Das Resultat der Verss. war, daſs der relative Brechungsexponent des flüssigen O gleich 1,2232 u. der absolute Koeffizient gleich 1,2235 gefunden wurde. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von DEWAR und LIVEING mittels der Prismenmethode gefundenen Brechungskoeffizienten des flüssigen O (1,2236). Vff. versuchten auch, die Lichtabsorption des flüssigen O numerisch zu bestimmen. Für die Spektralgegend zwischen $\lambda = 577$ und $\lambda = 570$ (den intensivsten Teil der gelbgrünen Absorptionsbande des flüssigen O) wurden als Beträge des Lichtes, das durch eine Schicht O von 1 mm Dicke hindurchgeht, Werte gefunden, welche zwischen 84 und 89% lagen. Für die rote Absorptionsbande zwischen $\lambda = 630$ und $\lambda = 638$ ergab sich der Prozentsatz des hindurchgehenden Lichtes im Mittel gleich 88%. (Anzeiger d. Akad. d. Wissenschaft zu Krakau 1892. 340; NRd. **8**. 75. 11/2.) SACHSSE.

W. Spring, *Bemerkungen über Hinrichs' kritische Reduktion der Bestimmungen von Stas.* (Vgl. S. 193.) Die Kritik von HINRICHS stützt sich hauptsächlich auf die Thatsache, daſs die bei Zers. des K-Chlorats auf trocknem oder nassem Wege direkt erhaltenen Zahlen von STAS von der Menge des verbrauchten Chlorats abhängig sind. HINRICHS ist der Meinung, daſs STAS für den O die der PROUT'schen Hypothese entsprechenden Zahl 16 gefunden haben würde, wenn er seine Verss. mit 30—35 g Chlorat anstatt mit 68,873—132,923 angestellt hätte. Er glaubt deshalb, aussprechen zu dürfen, daſs damit sämtliche wissenschaftliche Schluſsfolgerungen, die sich auf die scheinbare Genauigkeit jener Resultate stützen, zu Grunde gehen. Dem gegenüber bemerkt nun Vf.: 1. Wenn man auch berechtigt ist, zwischen denjenigen Zahlen, welche direkt aus den Verss. hervorgehen, andere Zahlen zu interpolieren, indem man von demjenigen Gesetze Gebrauch gemacht, von dem die ersten Zahlen abgeleitet worden sind, so darf man jedenfalls die durch das Experiment vorgeschriebene Grenze nicht überschreiten. Mit anderen Worten eine Extrapolation ist nicht gestattet. Indem nun HINRICHS behauptet, daſs STAS, wenn dieser mit 30 und 35 g Chlorat gearbeitet hätte und nicht mit 68,8—132,9 g, die Zahl 16 für O gefunden haben würde, begeht er selbst einen gröſseren Irrtum, als der ist, der STAS vorgeworfen wird. Denn es giebt keinen Beweis dafür, daſs das zwischen 68,8 und 132,9 beobachtete Gesetz auch noch aufserhalb dieser Zahlen gilt. Auf alle Fälle ist die Behauptung sehr verfrüht, bevor der Vers. Aufschluſs gegeben hat, daſs hiermit sämtliche wissenschaftliche Folgerungen, die sich auf die scheinbare Genauigkeit der Resultate von STAS stützen, hinfällig sind.

2. STAS war überhaupt nie der Meinung, daſs wir schon im Besitze des wahren Atomgewichtes des O sind, wie Vf. aus einigen Stellen aus nachgelassenen, noch nicht veröffentlichten Arbeiten von STAS nachweist. 3. Die Ungenauigkeit, die HINRICHS der Atomgewichtsbestimmung durch die Chloratmethode verwirft, erreicht nur die dritte u. vierte Dezimalstelle. Auf trocknem Wege ist die kleinste Zahl 15,9792 und die gröſste 15,9859, die absolute Differenz 0,0062; auf nassem Wege findet man 15,9815 und 15,9773, Differenz 0,0042. STAS sagt in seinen nachgelassenen Werken, daſs er dieser Differenz wegen nur die beiden ersten Dezimalen in Betracht zieht, um daraus schlieſsen zu können, ob die PROUT'sche Hypothese wirklich durch den Vers. haltbar sei. Die Bemerkungen von HINRICHS erreichen also die wissenschaftlichen Schlüsse, die STAS aus seinen klassischen Arbeiten zieht, nicht im geringsten. (ChZ. **17**. 242. 22/2.) SACHSSE.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Hydrate der Chlorwasserstoffsäure.* Aus Lagg. mit 43,93—48,81% HCl, resp. 38,64—47,02 Mol. HCl auf 100 Mol. W. kryst. das *Dihydrat* $HCl + 2H_2O$, bei Temperaturen von —26,25 bis —17,50°. Aus Lagg. mit 25,10—42,49% HCl, resp. 16,53 bis 36,26 Mol. HCl auf 100 Mol. W. krystallisiert das *Trihydrat* $HCl + 3H_2O$, bei Temperaturen von —80 bis —25,65°; doch konnten aus den verdünntesten Lagg. dieser Reihe auch durch starke Abkühlung nicht immer die Krystalle des Trihydrats erhalten werden. Von 1,20—23,89% oder 0,6 bis 15,48 Mol. HCl auf 100 Mol. W. bildet sich nur Eis, und zwar aus den konzentriertesten Lag. bei einer Temperatur von —79,5°. Das Maximum der Krystallisation des Trihydrats findet bei einem Gehalt der Lag. von 40,8% statt, und dies entspricht sehr angenähert der Formel $HCl + 3H_2O$.

Die Existenz des Trihydrats lieſs sich auch aus der Dichtekurve von HCl-Lagg. folgern. Da die Bestimmungen von KOLB bei höheren Konzentrationen nicht genau genug zu sein scheinen, stellte der Vf. neue Beobachtungen mit folgenden Ergebnissen an:

D^{15}_{15}.	1,214 79	1,210 76	1,204 30	1,202 04	1,197 03	1,186 87
Prozente HCl	44,345	43,136	41,901	41,212	39,831	37,596

D^{15}_{15}.	1,171 38	1,124 79	1,096 75	1,072 55	1,031 50
Prozente HCl	34,464	25,260	19,688	14,788	6,382.

Es lassen sich die D. durch eine gerade Linie bis zu einem Gehalt von 39,4% HCl ausdrücken, von da beginnen die Werte zu fallen, und der Knick entspricht der Zus. $HCl + 3{,}1H_2O$, also ziemlich genau dem Trihydrat. Eine geringe Krümmung scheint auch in der Strecke von 25—40% stattzufinden. Wenn thatsächlich bei 25° ein Knick existiert, so würde derselbe dem *Hexahydrat* mit 25,42% HCl entsprechen. Das ein solches in der Lag. besteht, ist dem Vf. auch nach den Kurven für die Lösungswärmen aus BERTHELOT's und aus THOMSEN's Werten wahrscheinlich. Für den Beweis dieses Hydrats, so wie desjenigen mit 8 und 10 Mol H_2O ist das bisherige Beobachtungsmaterial noch nicht ausreichend. (B. **26**. 277—84. 27/2.) BODL.

Filippo Zecchini, *Brechungsvermögen des Phosphors. Brechungsvermögen der Säuren des Phosphors und ihrer Natriumsalze.* Für die Molekularrefraktionen der Natriumphosphate ergaben sich folgende Werte:

	Formel n	Formel n^2
$Na_2O.2H_2O.P_2O_5$	51,86	30,38
$2Na_2O.H_2O.P_2O_5$	58,24	33,06
$3Na_2O.P_2O_5$	64,10	34,88
$Na_2O.P_2O_5$	39,68	23,40.

Zieht man von der Molekularrefraktion $3Na_2O.P_2O_5$ die für $Na_2O.P_2O_5$ ab, so erhält man 24,42 (n) und 11,48 (n^2), was dem Werte von $2Na_2O$ entspricht. Die Molekularrefraktion von Na_2O ist also 12,24 (n) und 5,74 (n^2). Zieht man von der Molekularrefraktion $Na_2O.2H_2O.P_2O_5$ die für $Na_2O.P_2O_5$ ab, so erhält man für H_2O die Werte 6,09 (n) und 3,49 (n^2), während durch den Vers. für H_2O 6,00 (n) und 3,71 (n^2) gefunden sind. Für die aus den Salzen abgeleitete Molekularrefraktion von P_2O_5 hat man dann 27,07 (n) und 17,66 (n^2). Für das Pyrophosphat ergiebt sich keine Übereinstimmung, wenn man seine nach den oben gegebenen Zahlen berechnete Molekularrefraktion mit der durch den Vers. gefundenen vergleicht:

	Gefunden		Berechnet	
	n	n^2	n	n^2
$2Na_2O.P_2O_5$	56,89	32,43	51,55	29,14.

Nimmt man an, dafs im Pyrophosphat Na_2O denselben Wert hat, wie in den anderen Phosphaten, so findet man für P_2O_5 32,41 (n) u. 20,95 (n^2), also viel höhere Werte als die oben abgeleiteten.

Aus dem Phosphit $2Na_2O.H_2O.P_2O_3$ findet man für P_2O_3 21,43 (n) u. 14,25 (n^2) u. aus dem Hypophosphit $Na_2O.2H_2O.P_2O$ für P_2O 21,98 (n) u. 13,66 (n^2). Zieht man von den Molekularrefraktionen der Säuren die Molekularrefraktion des W. ab, so erhält man folgende Werte:

			n	n^2
Orthophosphorsäure	$3H_2O.P_2O_5$	P_2O_5	29,90	17,37
Metaphosphorsäure	$H_2O.P_2O_5$	P_2O_5	30,24	17,77
Pyrophosphorsäure	$2H_2O.P_2O_5$	P_2O_5	34,59	19,50
Phosphorige Säure	$3H_2O.P_2O_3$	P_2O_3	26,04	15,17.

Der Wert für das Phosphorsäureanhydrid für Formel n ist sehr verschieden von demselben Wert, der oben aus den Salzen abgeleitet wurde. Für die Werte von n^2 ergiebt sich dagegen aus den Salzen u. aus den Säuren gute Übereinstimmung. Für Pyrophosphorsäure erhält man höhere Werte als für Ortho- und Metaphosphorsäure, gerade wie auch die Pyrophosphorsäure aus dem Pyrophosphat höhere Werte giebt. Endlich hat man auch für P_2O_3 aus der Säure höhere Werte als aus dem Phosphit. (RAL. [5.] **2**. I. 31—38. [8/1.*].) SACHSSE.

J. Werth, *Betrachtungen über die Entstehung des Diamanten.* In einer am 31. Januar dieses Jahres der Akademie versiegelt eingereichten, jetzt geöffneten Schrift hat Vf. folgende Betrachtungen angestellt. Die Diamantform des Kohlenstoffs ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht im natürlichen Gleichgewichtszustande, der Diamant, ist die dem C bei sehr hoher Temperatur zukommende Form. Vorausgesetzt, dafs man diese hohe Temperatur erreichen kann, wäre es nur notwendig, um Diamant zu erhalten, den Kohlenstoff darauf zu bringen. Beim Abkühlen würde dann freilich bei einer gewissen kritischen Temperatur der Diamant von selbst in die Graphitform übergehen. Wenn man künstlich einen Körper in der allotropen Form erhalten will, die er natürlich nur bei hoher Temperatur hat, so mufs man die Umwandlung in den Grenzen der Temperatur vermeiden, zwischen denen sie möglich ist. Die Erfahrung lehrt nun, dafs man in dieser Beziehung über drei Hilfsmittel verfügt: Druck, Schnelligkeit der Erkaltung und Ggw. von Körpern, deren Atomvolum kleiner ist, als das des in Rede stehenden Körpers. Bezüglich dieses Punktes verweist Vf. auf Verss. von ROBERTS, AUSTEN und OSMOND am Eisen. Diese Erwägungen lassen es möglich erscheinen, den Diamanten durch möglichst starke Erhitzung des Kohlenstoffs bei starkem Druck und Ggw. eines Körpers mit geringem Atomvolum zu erhalten.

unter dem man nur Wasserstoff verstehen kann. Die darauffolgende Abkühlung müfste so rasch als möglich erfolgen.

Die entwickelte Theorie steht im Einklange mit allem, was man vom Diamant weifs. Vf. leitet zunächst aus gewissen Eigentümlichkeiten der Krystallform des Diamanten ab, dafs dieser nicht auf nassem Wege entstanden sein kann. Die Diamanten zeigen die Eigentümlichkeiten aller Krystalle, die sich aus Schmelzfluís gebildet haben (z. B. Krystalle von Eis oder Stahl). Die Diamanten haben sich aber auch unter starkem Drucke gebildet, wie man an Einschlüssen von Fll. oder Gasen in ihnen erkennen kann. Das Vorhandensein von solchen wird namentlich durch Beobachtungen von BREWSTER über Doppelbrechung gewisser Diamanten und von JANNETTAZ über deren Verhalten zum polarisierten Lichte wahrscheinlich gemacht. Aufserdem hebt Vf. hervor, dafs die Diamanten vom Kap häufig springen, was die Wirkung innerer Gase zu sein scheint. Das Vorkommen der Diamanten am Kap in den mit diamantenführendem Gesteine gefüllten Kaminen deutet auf explosionsartige Erscheinungen während ihrer Entstehung, u. mineralogische u. geologische Beobachtungen zeigen übereinstimmend das Spiel von ungeheuren Druckkräften bei der Entstehung des Diamanten. Dafs dann auch schnelle Abkühlung stattgefunden hat, mufs anerkannt werden, wenn man einmal den explosionsartigen Charakter der Erscheinungen, die den Diamant zu Tage geführt haben, zugiebt.

Der Diamant hat sich endlich in Ggw. von mehr oder minder carbonisiertem Wasserstoff gebildet. Vf. verweist darauf, dafs in den Kapminen schlagende Wetter, stinkende KW-stoffe und Petroleum vorkommen. Diamantbort läfst beim Erhitzen unter W. Gase entweichen und enthält geringe Mengen O und H. (Cr. **116**. 323 bis 326. [13/2.*].) SACHSSE.

Henry P. Talbot u. **Herbert R. Moody**, *Über die Eigenschaften von Wasserstoffsuperoxydlösungen.* Die im Handel vorkommenden Präparate enthalten HCl, H_2SO_4, Phosphorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Zucker, Glycerin, Barium, Calcium, Aluminium und Magnesium, und keines war genügend rein für die direkte Verwendung zur Analyse. Behufs Reinigung wird die mit 10% A. versetzte Lsg. mit gepulvertem Barythydrat versetzt, filtriert, mit Schwefelsäure im geringen Überschufs versetzt und filtriert. Der Gehalt an Kieselsäure wird dadurch von 0,028 bis auf 0,003% herabgedrückt. Der A. kann durch Dest. unter vermindertem Druck entfernt werden. Man kann Wasserstoffsuperoxydlsgg. auch durch Dest. unter vermindertem Druck konzentrieren. Bei einem Druck von 30 mm beträgt der Verlust an H_2O_2 nur gegen 5%, wenn man das in das Destillat übergehende H_2O_2 nicht verloren giebt. Es gelang hierdurch, Wasserstoffsuperoxyd so weit zu konzentrieren, dafs ein Volum mit Kaliumpermanganat bis 580 Volume Sauerstoff entwickelt. Bei der Dest. gehen gewisse Mengen Wasserstoffsuperoxyd ins Destillat über, und es wurden Destillate erhalten, die bis 19 Volume Sauerstoff mit Permanganat entwickelten. Wenn Kieselfluorwasserstoffsäure zugegen ist, geht auch von ihr etwas in das Destillat über; in ihrer Abwesenheit läfst sich, allerdings unter grofsen Verlusten, reines Wasserstoffsuperoxyd durch Dest. gewinnen. Die Angabe, dafs reines Wasserstoffsuperoxyd sauer reagiere, ist falsch. Die Vff. teilen zum Schlufs einige Verss. über die Haltbarkeit von Wasserstoffsuperoxydlsgg. mit. (JACh. 6. 650—61. Nov. 1892.) BODL.

A. Ditte, *Zersetzung der Alkalialuminate durch Kohlensäure.* Giebt man zu einer Lsg. von Kaliumaluminat Kaliumcarbonat, so bildet sich ein Nd. eines Doppelsalzes, das, abgesehen von dem Krystallwasser die Zus. $5CO_2.3K_2O.2Al_2O_3$ besitzt. Das gleichzeitig frei werdende Kali zersetzt diese Verb., und bei geeigneten Verhältnissen kann gerade ein solches Gleichgewicht zwischen Kalilauge und dem Doppelsalz bestehen, dafs letzteres sich nicht ausscheidet. Die Mengen von Kalilauge u. Kaliumcarbonat, die sich in einer solchen Lsg. im Gleichgewicht halten, lassen sich bei

gewöhnlicher Temperatur durch eine Kurve ausdrücken, die wenig von einer geraden abweicht. Leitet man in eine Lsg. von Alkalialuminat Kohlensäure, so werden sich unter bestimmten Bedingungen Krystalle von Thonerdehydrat ausscheiden, da die Kohlensäure gerade so viel Kalilauge in Carbonat überführt, daſs kein Nd. des Doppelsalzes entstehen, wohl aber das Alkalialuminat durch das W. zers. werden kann. Dies geschieht in Lsgg., die reich an Aluminat und arm an Alkali sind. Enthält die Lsg. viel Alkali u. wenig Aluminat, so scheidet sich nur das Doppelcarbonat aus. Wird viel Kohlensäure zugeführt, so kann sich im ersteren Falle, da allmählich viel Alkalicarbonat entsteht, neben dem Hydrat das Doppelcarbonat ausscheiden. (Cr. **116**. 386—88. 20/2.) BODLÄNDER.

W. Prinz, *Über die Krystallformen des Chroms und des Iridiums.* Das *Chrom* wurde von WÖHLER, JÄGER u. KRÜSS für rhombisch, von SENARMONT u. ZETTNOW für regulär erklärt. Die von dem Vf. nach der Methode von WÖHLER durch Reduktion von Chromchlorür mit Zink hergestellten Krystalle von 0,02—0,03 mm Durchmesser bestehen aus *regulären Pyramidenwürfeln;* der Winkel zweier Flächen, die in einer Würfelkante zusammenstoſsen, beträgt etwa 152°, der in einer Pyramidenkante zusammenstoſsenden Flächen 134°. Die scheinbar hexagonalen u. oktogonalen Umrisse rühren von deformierten Oktaedern her. Das *Iridium*, welches der Vf. von STAS erhielt, krystallisiert in *regulären Oktaedern*, die zuweilen nur skelettartig nach den Axen ausgebildet sind und bei ungenauer Betrachtung hexagonal erscheinen können. Die Krystalle ähneln Kupferkrystalliten im künstlichen Aventurin von Venedig. (Cr. **116**. 392—95. [20/2.*].) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über Methyl- und Äthylalkohol* (vergl. **92**. II. 698; **93**. I. 296). NH_3 löst sich besser in Methylalkohol bei 0° und 17° 29,3 und 20,8%, bezw. 19,7 und 12,6%. Auch CNK, KJ, $HgCy_2$ lösen sich mit 4,9, 16,5 u. 44,2%, während Äthylalkohol nur 0,875, 1,75 u. 10,0% l. Auch Hydroxylaminchlorhydrat löst sich besser in Methylalkohol, 16,4 statt 4,4%. Methylalkoholische Na-Lsgg. lassen sich konzentrierter erhalten und bräunen sich nicht an der Luft, Natriumäthylat ist leichter oxydierbar, was schon praktisch bei der Verwendung der Alkoholate zur Darst. von Azoxykörpern Verwendung findet u. sich auch im Verhalten der Alkohole gegen Platinmohr u. $KMnO_4$ zeigt. Auch Chlorkalk, Brom u. Jod wirkt auf Methylalkohol weit weniger ein als auf Äthylalkohol. (B. **26**. 268—74. 13/2. [3/2.] Amsterdam. Marine-Lab.) WAGNER.

Louis Tissier, *Über den normalen primären Amylalkohol.* WYSCHNEGRADSKY hat im Amylen, welches aus den Amylalkoholen der Gärung bereitet wurde, das symmetrische Methyläthyläthylen, $CH_3.CH_2.CH : CH.CH_3$, gefunden und daraus geschlossen, daſs normaler Amylalkohol im Fuselöl enthalten ist. Bei der Verarbeitung von 16 hl Fuselöl aus der Raffinerie von G. CLAUDON wurde kein normaler Amylalkohol gefunden, und es war deshalb wahrscheinlich, daſs das symmetrische Methyläthyläthylen im Amylen des Handels von Umlagerungen herrührt, die während der Einw. von Zinkchlorid auf das Fuselöl vor sich gehen. Als 150 g aktiver Amylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink gegeben wurden, fand sich in der That im Destillat ein Körper, der unter 50° sd., sich mit Brom zu einem bei 178° sd. Substitutionsprod. verbindet und mit rauchender HJ ein bei 144—146° sd. Jodid giebt, das durch Silberacetat in ein bei 132—135° sd. Acetat verwandelt wird, welches durch Verseifung einen A. vom K. 118—120° giebt. Es folgt daraus, daſs durch die Einw. von geschmolzenem Zinkchlorid auf aktiven Amylalkohol neben anderen Produkten

symmetrisches Methyläthyläthylen gebildet wird. Auch *Methylpropylcarbinol* wurde bei dieser Rk. gewonnen. Der angewandte Amylalkohol drehte im 100 mm-Rohr —4,22° und hatte K. 127—128°. (BPar. [2.] **9**. 100—1. [20/2.*].) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Untersuchungen über asymmetrische Dicarbonsäuren. I. Über die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) von* **Richard Braunschweig.** Als asymmetrische Dicarbonsäure könnte die Methylbernsteinsäure zwei Reihen von sauren Estern liefern. Dargestellt wurde Dimethylester, $C_6H_8O_4(CH_3)_2$, K_{750}. 197° (F. i. D.), K_{22}. 101°, Diäthylester, $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$, K_{759}. 218° (F. i. D.), K_{23}. 125°; Orthomonomethylester, $C_6H_7O_4(CH_3)$, K_{20}. 153—153,5°; Orthomonoäthylester, $C_6H_7O_4(C_2H_5)$, K_{22}. 160—161°. Alloester waren nicht zu erhalten, beim Verseifen der Dialkylester konnten einheitliche Verbb. nicht gewonnen werden. An gemischten Estern wurde gewonnen Äthylmethylester aus dem Orthoäthylester durch JC_2H_5 (D. $NaOC_2H_5$), K_{20}. 101—102°. Der Vers., den isomeren Ester aus Jodäthyl und dem Orthomethylester zu gewinnen, scheiterte, denn es entsteht, je nachdem in äthyl- oder methylalkoh. Lsg. gearbeitet wurde, der Diäthyl- oder Dimethylester. Bei den Verss. wurde für die Feststellung der Einheitlichkeit und Zus. der Körper in ausgedehnter Weise von den spektrometrischen Methoden Gebrauch gemacht, vorsichtshalber aber stets auch eine Elementaranalyse ausgeführt. (B. **26**. 337—45. 27/2. [6/2.] Heidelberg.) WAGNER.

P. Genvresse, *Brenztraubensäureäthyläther*. Der durch die Einw. von HCl-Gas auf ein Gemisch von Brenztraubensäure und A. dargestellte Äther ist farblos u. hat K_{760}. 144°. Der mit HCl-Gas gesättigte Ä. giebt bei 10-tägigem Stehen ein ähnliches Kondensationsprod. wie der Acetessigäther, dessen Unters. der Vf. fortsetzt. (BPar. [2.] **9**. 97. [27/1.*].) BODLÄNDER.

L. Simon, *Notiz über einige Derivate der Brenztraubensäure.* Es gelang, die bisher nur als sirupöse Fl. bekannte Säure so weit zu reinigen, dafs sie krystallisiert. Die reine Säure erstarrt bei 0° und bildet schöne Krystalle vom F. 9°. Die Zus. u. das Molekulargewicht der Säure wurde durch Analyse, kryoskopische Unters. u. Bestimmung der Neutralisationszahl ermittelt und übereinstimmend mit der bisherigen Annahme gefunden. Der Brechungsindex stimmt mit dem für die Formel $CH_3.CO.CO.OH$ berechneten überein. Es beträgt die Lösungswärme in W. 4,4 cal., in verd. NaOH 11,0 cal., in verd. KOH 10,9 cal., in verd. $Ba(OH)_2$ 12,5 cal. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht nur Kaliumacetat, Oxydation mit Chromsäure liefert Produkte, die noch nicht näher untersucht sind. Das Hydrazon des Äthyläthers hat F. 114°, Anilin giebt mit dem Äthyläther zwei gelbe, gut krystallisierte Verbb. vom F. 144° und 250°, die von dem Brenztraubensäureanilid von NEF, F. 104°, verschieden sind. Natrium reagiert in der Kälte auf die äther. Lsg. des Äthyläthers. (BPar. [2.] **9**. 111—12. 20/2.) BODLÄNDER.

P. Genvresse, *Dichloräther*. Die Formel des *Dichloräthers* ist $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$; erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Röhren mit W. auf 140°, so entsteht ein chlorfreies, bei 84° sd. Prod., welches auch LIEBEN schon erhalten hat. Weder Essigsäure, noch Essigäther bildet sich unter diesen Bedingungen. (BPar. [2.] **9**. 97. [27/1.*].) BODLÄNDER.

E. Nölting und **Michel**, *Synthese der Azoimide.* Dieselben wurden erhalten durch Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure auf Diazoverbb. bei Ggw. von Kupferpulver nach der Gleichung:

$$C_6H_5N{=}N.SO_4H + HN{<}\overset{N}{\underset{N}{\|}} = C_6H_5N{<}\overset{N}{\underset{N}{\|}} + H_2SO_4 + N_2.$$

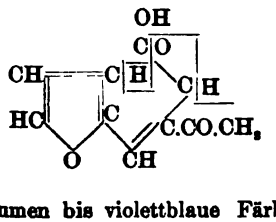
(Mulh. Dez. 1892. 105.) MUHLERT.

K. Auwers, *Über Butantetracarbonsäure u. eine neue Bildungsweise von Pentamethylenderivaten.* Im Anschlusse an die Verss. über die Anlagerung von Natriummalonsäureester an die Ester ungesättigter zweibasischer Säuren (**92**. I. 12) hat Vf. versucht, die Na-Verb. auch an die Ester ungesättigter 3-basischer Säuren anzulagern. So sollte mit Akonitester nach:

$$(COOC_2H_5)_2.CH\,\dot{N}a + CH.COOC_2H_5\,\ddot{C}.COOC_2H_5\,\dot{C}H_2.COOC_2H_5 = (COOC_2H_5)_2.CH.\overset{|}{C}H.\overset{|}{C}Na.COOC_2H_5\,\overset{|}{C}H_2.COOC_2H_5$$

eine Verb. entstehen, die beim Verseifen Butantetracarbonsäure geben mufs. Man erhält so thatsächlich *Butantetracarbonsäure*, aber noch zwei andere Säuren, deren eine als *Pentamethylendicarbonsäure* betrachtet wird, während über die Konstitution der anderen noch nichts gesagt werden kann. Auch aus Fumarsäureester u. Natriumäthenyltricarbonsäureester sollte Butantetracarbonsäure entstehen, auch hier erhält man die drei Säuren. Normale Pentanpentacarbonsäure sollte aus Natriumäthenyltricarbonsäureester u. Akonitsäureester entstehen, erhalten wurde nur Bernsteinsäure, Kondensation scheint nicht einzutreten. Die *Butantetracarbonsäure*, $CH_2(COOH).CH(COOH).CH(COOH).CH_2COOH$, Blättchen aus h. W., F. 244°, giebt mit Acetylchlorid das Dianhydrid, $C_8H_6O_5$, Blättchen aus Aceton durch Lg., F. 172—173°, die Säure ist auch von BISCHOFF aus Butanhexacarbonsäureester erhalten (**88**. 1171). Die *Ketopentamethylendicarbonsäure* kann aus der Tetracarbonsäure durch Verlust von je 1 Mol. H_2O und CO_2 abgeleitet werden, $C_7H_8O_5$, oktaëdrische Krystalle aus h. W., F. 189°; ein Anhydrid war nicht zu erhalten, beim Destillieren entsteht eine neue Säure. Dimethylester, $C_9H_{12}O_5$, Nadeln aus sd. Lg., F. 63—64°; Oxim des Diäthylesters, $C_{11}H_{17}NO_5$, Nadeln aus verd. A., F. 74°; Hydrazon des Diäthylesters, $C_{17}H_{22}N_2O_4$, gelbe Nadeln aus h. A., F. 105°. (B. **26**. 364—78. 27/2. [16/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

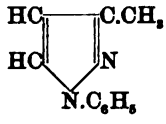
E. A. Kehrer und **W. Kleberg**, *Über Furfurallävulinsäuren und einen Übergang zur Cumarongruppe.* Vff. beschreiben näher Darst. und Eigenschaften der *β-Furfurallävulinsäure* (vgl. **92**. I. 202). Man erhält sie durch Kondensation von Furfurol (48 g) und Lävulinsäure (58 g) mit Natriumacetat (45 g), Ausbeute an Rohprod. 25—33 g, $C_4H_3O.CH:C(CO.CH_3).CH_2.COOH$, Prismen oder Tafeln aus h. A., F. 153°; Phenylhydrazon, $C_{16}H_{16}N_2O_3$, gelbe rhombische Täfelchen, F. 168°. Beim Erhitzen der Säure entsteht mit 70% Ausbeute m-Aceto-*α*-oxycumaron, F. 190°, als Nebenprod. wird anscheinend das Keton $C_4H_3OCH:C(CH_3).CO.CH_3$ gebildet. Das bei der Darstellung von *α*-Furfurallävulinsäure (**91**. II. 744) erhaltene Nebenprod. hat sich als Gemenge dieser S. mit *Difurfurallävulins.*, $C_{15}H_{12}O_5$, erwiesen: gelbe Nadeln aus sd. W., F. 148°, giebt im Gegensatz zu den Furfurallävulinsäuren mit konz. H_2SO_4 kornblumen bis violettblaue Färbung, die beim Verd. einen mehrfachen Farbenwechsel zeigt. Durch Reduktion mit Natriumamalgam entstanden die Furfuryllävulinsäuren, *β*-Säure, F. 100—101°, *δ*-Säure, F. 98°; *β-δ*-Säure, F. 71—72°. (B. **26**. 345—53. 27/2. [6/2.] Stuttgart. Techn. Hochsch.) WAGNER.



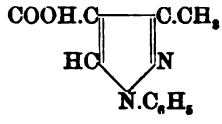
L. Balbiano und **O. Severini**, *Einige Säuren der Pyrazolreihe.* (Fortsetzung von **92**. II. 968.) Vff. haben zunächst die Stellung der Carboxylgruppe in den 1-Phenyldicarbopyrazolsäuren festgestellt. Die 1-Phenylmethylcarbopyrazolsäure, F. 191,5—192,5°, durch Oxydation des 1-Phenyldimethylpyrazols dargestellt, entwickelt beim Erwärmen auf 230° langsam CO_2 u. giebt *1-Phenylmethylpyrazol*, K. 254—255°,

F. 37°. In Bezug auf den F. u. K. stimmt dieses 1-Phenylmethylpyrazol überein mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazol von CLAISEN u. ROOSEN (**91**. II. 170). Um die Identität festzustellen, bereiteten Vff. das Jodmethylat, F. 144°, und die 1-Phenyl-3-carbopyrazolsäure, F. 143°. Denselben F. erhielten auch CLAISEN und ROOSEN, sowie ANDREOCCI (**91**. I. 1054). Die Eigenschaften des Jodmethylats und der Carbonsäure zeigen also, daſs es sich um das *1-Phenyl-3-methylpyrazol* (I) handelt, und die 1-Phenylmethylcarbopyrazolsäure, aus der I durch Entwicklung von CO_2 entsteht, muſs die Konstitution II haben, weil das 1-Phenyldimethylpyrazol, das zur Darst. der Säure gedient hat, die beiden Methylgruppen benachbart hält, sofern dabei ausgegangen wurde von der Verb. III.

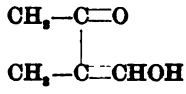
I



II

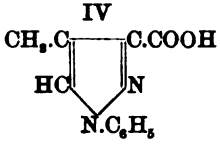


III

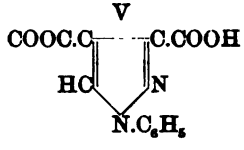


Die Isomerie der *1-Phenylmethylcarbopyrazolsäure*, die sich bei der Oxydation des Dimethylpyrazols in kleiner Menge bildet, und die bei der weiteren Oxydation sich in dieselbe Dicarbonsäure verwandelt, in die auch die 1-Phenyl-3-methyl-4-carbopyrazolsäure übergeht, kann durch das Schema IV erklärt werden. Beide methylierte Monocarbonsäuren führen zu der 1-Phenyl-3-4-dicarbopyrazolsäure V. Für die Dicarbopyrazolsäure, die durch Oxydation des 1-Phenylmethyläthylpyrazol entsteht, bleibt die Formel VI übrig:

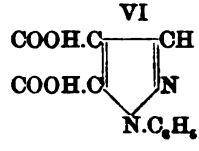
IV



V

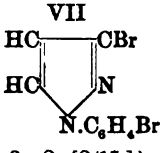


VI

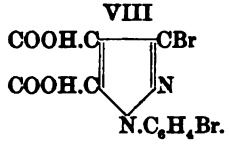


In ihrer ersten Mitteilung (**92**. II. 968) haben Vff. berichtet, daſs die 1-Phenyl-4-5-dicarbopyrazolsäure bei Einw. von freiem Brom unverändert bleibe. Läſst man auf die alkalische Lsg. der Säure Br einwirken, so entsteht die dibromierte Säure $C_{11}H_6Br_2N_2O_4$ (VIII). Dieselbe entwickelt beim Erwärmen auf 240—255° CO_2 und giebt *Dibromphenylpyrazol*, VII.

VII



VIII



(RAL. [5.] **2**. I. 3—8. [8/1*.].) SACHSER.

E. Winterstein, *Zur Kenntnis des Tunicins*. Diese in den Mänteln der Seescheiden vorkommende, auch als *Tiercellulose* bezeichnete Substanz liefert bekanntlich bei der Hydrolyse einen gärungsfähigen Zucker. Vf. hat nun zweifellos festgestellt, daſs *Traubenzucker* entsteht, doch scheint eine geringe Menge einer anderen Zuckerart mitgebildet zu werden. (B. **26**. 362—64. 27/2. [4/2.] Zürich. Polyt. agrikulturchem. Lab.) WAGNER.

F. Chancel, *Dipropylcyanamid und Dipropylcarbodiimid. Dipropylcyanamid*, $N(C_3H_7)_2CN$, wurde durch Einw. von Brom auf Dipropylamin und Cyankalium dargestellt:

$$2[NH(C_3H_7)_2] + KCN + 2Br = N(C_3H_7)_2CN + NH(C_3H_7)_2HBr + KBr.$$

Das Dipropylcyanamid ist eine bewegliche Fl. von brennendem Geschmack und aromatischem Geruch, D_0. 0,88, K. 107° unter 21 mm und 220° unter 770 mm. — *Dipropylcarbodiimid*, $N(C_3H_7)=C=N(C_3H_7)$, isomer mit dem Cyanamid, erhält man durch Entschwefelung des symmetrischen Dipropylsulfoharnstoffs mit Quecksilberoxyd. Das Diimid ist eine farblose Flüssigkeit, die im Geruch und Geschmack an das isomere Cyanamid erinnert. D_0. 0,86, K. 80° unter 28 mm und 171° unter 765 mm. (Cr. **116**. 329—30. [13/2.*].) SACHSSE.

Robert Otto, *Zur Kenntnis der Reaktionen des Jodbenzoldichlorids und des Jodosobenzols.* Mit Thiophenol u. mit benzolsulfinsaurem Na erfolgt Rk. nach:

$$2RSH + C_6H_5.JCl_2 = C_6H_5J + 2HCl + R_2S_2$$
und $$RSO_2H + C_6H_5JCl_2 = C_6H_5J + HCl + RSO_2Cl, \text{ bezw.}$$
$$C_6H_5JO + 2C_6H_6S = C_6H_5J + (C_6H_5)_2S_2 + H_2O.$$

(B. **26**. 305—7. 27/2. [26/1.] Braunschweig. Techn. Lab.) WAGNER.

C. Willgerodt, *Zur Kenntnis aromatischer Jodidchloride, der Jodoso- und Jodoverbindungen.* I. *Phenyljodidchlorid und Abkömmlinge.* Die Verb. zerfällt mit W. nach:

$$C_6H_5.JCl_2 + H_2O = C_6H_5.J + HCl + HOCl \text{ und}$$
$$C_6H_5.JCl_2 + H_2O = C_6H_5JO + 2HCl.$$

Da aus Jodosobenzol und HCl das Jodidchlorid zurückgebildet wird, so muſs von Tag zu Tag die wss. Lsg. erneuert werden. Laugen wirken auf das Jodidchlorid nach:

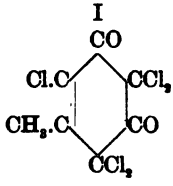
$$C_6H_5JCl_2 + 2NaOH = C_6H_5J + NaCl + NaOCl + H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5.JCl_2 + 2NaOH = C_6H_5JO + 2NaCl + H_2O.$$

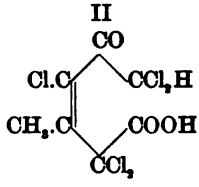
Barytwasser eignet sich zur Darst. nicht, weil die gebundenen Ba-Salze nicht völlig aus dem Jodosobenzol entfernt werden können. Jodobenzol kann sehr rein durch Destillation der Jodosoverb. mit W. gewonnen werden. II. *p-Tolyljodidchlorid*, $C_6H_4(CH_3)JCl_2$, Nadeln aus Chlf., Zersetzungspunkt 85°, Körner aus CCl_4 unter part. Zers. 100—118°; *p-Jodosotoluol*, $C_6H_4(CH_3)JO$, F. 175—178° unter Zers.; *p-Jodotoluol*, $C_6H_4(CH_3)JO_2$, explodiert bei 228°. III. *o-Tolyljodidchlorid und Derivate. o-Tolyljodidchlorid*, $C_6H_4(CH_3)JCl_2$, Körner, die sich bei 91° zersetzen; *o-Jodosotoluol*, explodiert bei 178°; *o-Jodotoluol* explodiert bei 210°. IV. *p-Bromjodosobenzol* zersetzt sich bei 185°, *p-Bromjodobenzol* explodiert aus Eg. umkrystallisiert bei 240°. V. *p-Nitrojodosobenzol* explodiert schon bei 78°. (B. **26**. 357—62. 27/2. [13/2.] Freiburg i. B.) WAGNER.

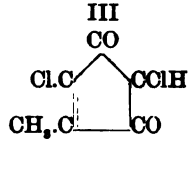
Robert Otto, *Reindarstellung des Benzolsulfinsäureäthyläthers und des p-Toluolsulfinsäureäthyläthers.* Aus dem Reaktionsprodukt von Chlorkohlensäureäther und sulfinsaurem Salze wird mit W. der Ester gefällt, die Lsg. schwach mit Soda alkalisch gemacht und mit PAe. (K. 30—40°) ausgeschüttelt. Diese Lsg. wird noch mit wss. Sodalsg. und W. gewaschen etc. PAe. löst die Phenyl- und Tolylsulfinsäureester nicht. D_{20}. des Benzolsulfinsäureesters 1,1410, des Toluolsulfinsäureesters 1,1212. (B. **26**. 308—10. 27/2. [9/2.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf Phenole.* (Achte Mitteilung.) *Über die Einwirkung von Chlor auf Orcin* von **Th. Zincke** und **A. v. d. Linde**. Es entsteht zunächst *Trichlororcin*, $C_6H_3(CH_3)(OH)$, das in das *Pentachlororcin* von STENHOUSE, nämlich *1-3-5-Diketomethylpentachlor-R-hexen*, I, übergeht, das durch Reduktionsmittel wieder in Trichlororcin verwandelt wird. Pentachlororcin wird durch essigsaures Natrium gespalten; das Prod. wird als *Dichloracetyltrichlormethyl-*

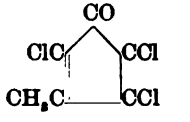
crotonsäure, II, angesprochen, der Beweis war nicht wie beim Hexachlorresorcin durch Unters. der durch Abspaltung von CO entstehenden Ketone zu führen. Für die Formel spricht die Zers. der Säure durch Na_2CO_3 zu $C_6Cl_2H_8O$ und $C_6Cl_2H_4O_2$, welch letztere Verb. voraussichtlich Formel III hat. Beim Lösen der Säure in Soda







geht CCl_3 in CO über, man erhält $CCl_2H.CO.CCl{:}C(CH_3).CO.COOH$ und unter Verlust von CO_2 und HCl — $CClH.COCl{:}C(CH_3).CO$, nämlich III. Die eben erwähnte Verb. $C_6Cl_2H_8O$ ist identisch mit BERGMANN's (Inaug. Dissert. Marburg 1892) Verb. aus Methylpentachloroxy-R-pentencarbonsäure, die vorläufig von ihm als:



angesehen wird. Die Bildung aus der Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure II ist nur etwas gezwungen zu erklären, und weitere Verss. hierüber sind nötig. Pentachlororcin nimmt kein Chlor mehr auf, das *Unterchlorigsäurepentachlororcin* von STENHOUSE ist schon ein Spaltungsprodukt der Formel $CCl_3.CO.Cl{:}C(CH_3).CCl_2.COOH$. Die Interpretation der Spaltung ist wie beim Resorcin (**92**. II. 404. 740) Alkali spaltet Chloroform ab, die anderen Prodd. wurden nicht rein erhalten, NH_3 wirkt nach:

$$C_7H_4Cl_2O_3 + NH_3 = C_6Cl_2H_4NO + CO_2 + 3HCl.$$

Analog verhalten sich die Ketosäuren aus Penta- u. Hexachlorresorcin.

1-3-5-Diketomethylpentachlor-R-hexen (Pentachlororcin), $C_7Cl_5H_3O_2$, besitzt die von STENHOUSE angegebenen Eigenschaften, Trichlororcin krystallisiert mit $2^1/_2$ Mol. W., die Acetylverb., $C_6Cl_2H_3(OC_2H_3O)_3$, Nadeln aus h. Bzn., F. 130—131°; *Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure*, $C_7H_3Cl_5O_3$, Prismen, F. 115°; Methylester, $C_8Cl_5H_7O_3$, Nadeln oder Prismen aus Bzn., F. 113°; Amid, $C_7Cl_5H_6NO_2$, Nadeln aus 50%iger Essigsäure, F. 175°; Methyldichlor-m-diketo-R-penten, $C_6Cl_2H_4O_2$, Blättchen, F. 80°; Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure, $C_7Cl_6H_4O_3$, Prismen aus Bzl., F. 140,5°; Methylester, Nadeln aus h. verd. Essigsäure, F. 93,5°; Verb. $C_6Cl_3(CH_3)NHO$, Nadeln, F. 187,5°. (B. **26**. 311—24. 27/2. [11/2.].) WAGNER.

Herbert Meister, *Zur Kenntnis der Ester der m-Oxyuvitinsäure*. Bei Einw. von Chlf. auf Natracetessigester entsteht nach OPPENHEIM u. PFAFF m-Oxyuvitinsäurediäthylester, den diese als solchen nicht aus dem Reaktionsprodukt abscheiden konnten. Vf. zeigt nun, daſs der mit Alkohol und H_2SO_4 aus der Säure oder mit C_2H_5Br aus dem Kalisalz gewonnene Ester $C_{18}H_{16}O_5$, Nadeln, F. 45°, ganz beständig ist und auch aus dem direkten Reaktionsprodukt nach Abdestillieren von Chlf. und Essigester durch Destillieren mit Wasserdampf und auch durch Destill. im luftverd. Raum gewonnen werden kann. K_{110}. 242—243°, K_{465}. 288—289°. Kocht man das K-Salz mit W. und säuert dann an, so erhält man den Monäthylester, $C_{11}H_{12}O_5$, Nadeln, F. 176—177°. (B. **26**. 354—56. 27/2. [13/2.].) WAGNER.

A. Berg, *Chlorderivate der Propylamine, Benzylamine, des Anilins und des p-Toluidins*. Die Verbb. wurden nach bereits früher (**92**. II. 163) angewandten Methoden dargestellt. Um Verwechslungen mit den in den Kohlenwasserstoffgruppen chlorierten Aminen vorzubeugen, will Vf. seine Prodd. mit den generellen Namen *Chloramine* und *Dichloramine* bezeichnen. *Propylchloramin*, $C_3H_7.NHCl$. Aus dem

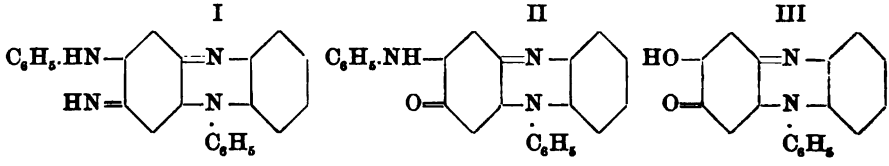
Gemisch der Lgg. von Propylaminchlorhydrat u. Na-Hypochlorit scheidet sich eine ölige Fl. ab, die man nur mit W. zu waschen und zu trocknen hat. Farblose Fl. von stechendem Geruch, D_0. 1,021, bei —50° nicht fest, bei schwacher Erwärmung und auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit zersetzbar. *Propyldichloramin*, $C_3H_7.NCl_2$. Nach dem Verfahren dargestellt, nach welchem TSCHERNIAK Dichloräthylamin erhielt, grünlich gelbe Fl., D_0. 1,177, K. 117°, ohne Zers. bei gewöhnlichem Drucke. *Dipropylchloramin*, $(C_3H_7)_2NCl$, dargestellt wie das Propylchloramin aus Dipropylaminchlorhydrat, farblose, ölige Fl. von schwachem Chlorgeruch, D_0. 0,923, die sich langsam unter Absatz von Krystallen verändert, K. 143° bei gewöhnlichem Drucke. Alkohol. Kali scheint daraus *Propylpropylidenamin* zu erzeugen. Mit Cyankalium entsteht *Dipropylcyanamid*, ölige Flüssigkeit, die unter 18 mm bei 104° siedet.

Benzylchloramin, $C_7H_7.NHCl$ wird erhalten durch Einw. von Na-Hypochlorit auf Benzylaminchlorhydrat, farblose, sehr unbeständige Fl., die sich einige Minuten nach ihrer Darstellung trübt, Nadeln ausscheidet und plötzlich unter Verbreitung dicker weifser Nebel verbrennt. Das Gefäfs bedeckt sich dabei mit einer dicken weifsen Kruste, die aus Benzylaminchlorhydrat zu bestehen scheint. *Benzyldichloramin*, $C_7H_7NCl_2$. Man erhält diese Verb. leicht, wenn man die vorige mit Säuren zers. Zu diesem Zwecke wäscht man das Benzylchloramin gleich nach seiner Darst. anfangs mit verd. Schwefelsäure, dann mit mehr u. mehr konzentrierter, endlich mit einer 50—60%igen. Das Benzyldichloramin ist eine grünlichgelbe Fl. von Chlorgeruch. D_0. 1,282. Bei Abkühlung erstarrt es zu grünlichgelben Prismen, die bei —11,5° schm. Es läfst sich weder im Vakuum, noch unter gewöhnlichem Drucke destillieren. *Dibenzylchloramin*, $(C_7H_7)_2NCl$, wird aus Na-Hypochlorit und Dibenzylamin dargestellt. Es stellt eine nach Bittermandelöl riechende Fl. dar, die in W. unl. und auch in 93%igem A. in der Kälte wl. ist. Dagegen l. 100 Tle. A. von 16° 3,2, von 34° 43,88, von 44° 97,03, von 47,5° 164,8 und von 53° 493,6 Tle. Diese aufserordentliche Veränderung des Lösungsvermögens ist die Veranlassung mancher sonderbarer Erscheinungen Berührt man z. B. ein Gefäfs, das eine bei 40° gesättigte Lg. enthält, mit den Fingern, so erhält man wegen der sofortigen Ausscheidung der Verb. an den berührten Stellen eine Abbildung der Finger. Das Dibenzylchloramin schm. bei 56° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. — Die *Chlorderivate von Anilin und p-Toluidin* entstehen ebenfalls durch Einw. von Hypochlorit auf die Chlorhydrate, sie sind aber sehr unbeständig. (Cr. **116**. 327—29. [13/2.*].) SACHSSE.

Arthur Weinberg, *Über p-Amidoalkyl-o-toluidin.* II. Vf. meint zu ROSENSTIEHL's Mitteilung (**92**. II. 408), dafs die Analogie zwischen Dialkyl-o-toluidin und quaternären, sowie Monalkyl-o-toluidin und tertiären Aminen nicht durch Konstitutionsformeln auszudrücken ist, da die o-Methylgruppe schwerlich irgend wo gebunden sei und nur die Rotation der Dialkylamidogruppe hindere. — Gegenüber BERNTHSEN betont er, dafs nach seiner Methode reine Base in guter Ausbeute gewonnen wird. Eine einigermafsen glatte Überführung der Base in Thiosulfosäure ist Vf. im Widerspruch mit BERNTHSEN's Angaben (Seite 89) nicht gelungen, er hält demnach daran fest, dafs das p-Amidodialkyl-o-toluidin — im Gegensatz zur Monalkylverb. — von p-Amidodialkylanilin in wesentlichen Eigenschaften abweicht. (B. **26**. 307—8. 27/2. [1/2.] Mainkur. CASELLA & Co.) WAGNER.

Otto Fischer und **Otto Heiler**, *Über Oxydationsprodukte der Orthodiamine.* KEHRMANN und MESSINGER (Seite 210) wollen bei Oxydation von o-Äthylphenylendiamin und o-Amidophenylendiamin beobachtet haben, dafs N austritt, u. eigentümliche Azoniumbasen erhalten haben, deren Chlorhydrate noch Sauerstoff enthalten. Das ist unrichtig, die Oxydation verläuft wie beim o-Phenylendiamin selbst. Aus *Monomethyl-o-phenylendiamin* entsteht $C_{14}H_{15}N_4Cl + HCl + H_2O$, aus *o-Amidodiphenyl-*

amin die Base $C_{24}H_{18}N_4$, I, deren Chlorhydrat, cantharidengrüne Blättchen, der Formel $C_{24}H_{18}N_4HCl$ entspricht. Erhitzt man dieses Indulin mit H_2SO_4 und A. im Rohr, so entsteht das zugehörige Indon II, $C_{24}H_{17}N_3O$, braune Nädelchen. Wird



länger erhitzt, so wird noch Anilin abgespalten und das Oxyindon III, $C_{18}H_{13}N_2O_2$, rote Nädelchen gebildet. — Durch Erhitzen von o-Amidodiphenylamin mit 10 Tln. PbO erhält man Phenazin. — Das *p-Amidodiphenyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_2(NH_2)(NHC_6H_5)_2$, wird durch PbO_2 zum Chinonimid, $C_{18}H_{15}N$, orangerote Nadeln aus Lg., F. 98°, oxydiert, das durch Erwärmen mit Eg., ebenso wie die Base durch $FeCl_3$ etc. in ein Indulin, $C_{36}H_{28}N_6$, übergeht, Prismen, F. 235°. — *p-Amidodiphenyl-m-phenylendiamin*, reagiert mit HNO_2 als p-Diamin, man erhält kein Azimid, sondern ein Chinonimid — Anilidochinonphenylimid —, $C_{18}H_{14}N_2O$, ziegelrote Warzen, F. 125°. (B. **26**. 378—86. 27/2. [16/2.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Hägele, *Berichtigung* (vgl. **92**. II. 779). F. des *Benzyliden-p-amidophenols* ist 183°, nicht 163°, des *Oxybenzyliden-o-amidophenols* 185°, nicht 175°. (B. **26**. 394. 27/2. [11/2.].) WAGNER.

F. Förster, *Über einige stickstoffreiche Verbindungen.* In zusammenhängender Weise stellt der Vf. die Ergebnisse der neueren Unterss. dar, in welchen geschlossene und offene Ketten stickstoffreicher Verbb. erhalten wurden. Insbesondere werden die Arbeiten von THIELE (**92**. II. 68. 402. 518) besprochen, der in der *Amidotetrazotsäure* einen fünfgliederigen Ring mit 4 Stickstoffatomen dargestellt hat. Durch Einführung von einem Atom Stickstoff in den fünfgliederigen Ring des *Pyrrols* entstehen stickstoffhaltige Ringe, von denen WOHL und MARCKWALD (**89**. II. 79) das *Glyoxalin* und BALBIANO (**90**. I. 1020) das *Pyrazol* dargestellt haben. Bei Ersatz zweier CH-Gruppen durch Stickstoff können vier Isomere der Formel $C_2H_3N_3$ entstehen, von denen das *Triazol* durch ANDREOCCI (**92**. I. 432) und BLADIN (**92**. I. 628) dargestellt wurde, während ein anderes Isomeres, das *Osotriazol*, durch VON PECHMANN (**91**. I. 795) erhalten wurde. Ein *Tetrazol* mit einem Kern aus einer CH-, einer NH-Gruppe u. 3 N-Atomen stellte BLADIN (**92**. I. 815) dar. Interessant ist, daſs vom stark basischen Glyoxalin bis zum stark sauren Tetrazol durch bloſsen Ersatz von CH-Gruppen durch N-Atome der chemische Charakter der Verb. sich vollständig ändert. Ein Derivat des Tetrazols ist die oben erwähnte Amidotetrazotsäure. Von den Verbb., die offene Ketten aus N-Atomen enthalten, hat CURTIUS ein Derivat des *Triamids*, $NH_2.NH.NH_2$, erhalten, dieses selbst aber noch nicht dargestellt (**90**. II. 913). (NRd. **8**. 105—9. 4/3.) BODLÄNDER.

A. Michaelis und **O. Storbeck**, *Über das Thionyldiäthylhydrazon.* Entsteht aus Diäthylhydrazin und Thionylchlorid, $(C_2H_5)N.N:SO$, Öl, schwerer als W. und wird allmählich von W. zersetzt. Aromatische Thionylhydrazone sind bekanntlich gegen W. beständig. (B. **26**. 310—11. 27/2. [11/2.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

Julius Tafel und **Ignaz Vogel**, *Über die Einwirkung von Harnstoff auf Nitrosamine.* Nitrosamine werden entweder durch HCl (aliphatische Reihe) oder durch Sn und HCl (aromatische Reihe) in die Amine zurückverwandelt. Ein neues Mittel hierzu ist die Anwendung von Harnstoff bei höherer Temperatur. Man erhitzt mit 1 Mol. Harnstoff für 1 Äquivalent Nitrosamin bis zur gleichmäſsig andauernden Stick-

stoffentwicklung. Der Prozeſs verläuft entsprechend der Einw. von HNO_2 auf Harnstoff nach:

$$2R.N(NO).R_1 + NH_2.CO.NH_2 = 2R.NH.R_1 + 4N + CO_2 + H_2O.$$

Praktisch ist aber, wie erwähnt, die doppelte Harnstoffmenge nötig, weil die Rk. erst oberhalb der Zersetzungstemperatur des Harnstoffes erfolgt. Vff. haben so die Nitrosamine von Tetrahydrochinolin, Tetrahydrochinaldin und Äthylanilin zersetzt und beim Tetrahydrochinolin, dessen Nitrosamin durch HCl stark verharzt und durch HCl mit Sn ins Hydrazin übergeht, 60% von der berechneten Basenmenge erhalten. (B. **26**. 335—37. 24/2. [15/2.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Substanzen, welche die $C_2N_2O_2$-Gruppe enthalten.* Durch Einw. von Oxydationsmitteln kann man leicht von den Dioximen der Formel R.C(NOH).C(NOH)R_1 zu den entsprechenden Hyperoxyden $R.\overline{C{=}NO{-}ON}\ \overline{C}.R_1$ übergehen. Neuerdings hat Vf. gezeigt, daſs die Hyperoxyde der Dioxime auch durch Einw. von salpetriger Säure auf die nicht gesättigten Verbb. der aromatischen Reihe $C.CH{=}CH.CH_3$ erhalten werden können. Eine andere Methode der Darst. besteht in der Oxydation der Oximderivate R.CH.NOH, wobei aus I die Verb. II entsteht:

I	R.CH.NOH	II	$R.C{=}N{-}O$
	R.CH.NOH		$R.C{=}N{-}O.$

Als besonderen Fall kann man die Bildung der Hyperoxyde durch Einw. von Salpetersäure auf die Ketone der aromatischen Reihe $R.CO.CH_3$ ansehen. Auf diese Weise bilden sich, wie HOLLEMANN (**88**. 1544) gezeigt hat, zuerst die Isonitrosoketone R.CO.CH.NOH, die dann durch successive Oxydation in die Hyperoxyde vom Typus $R.CO.\overline{C{=}NO{-}ON{=}C}.COR$ übergehen.

Die Konstitution der Hyperoxyde wurde aus ihrer Bildungsweise abgeleitet, und Vf. hat dieselbe kürzlich durch Ausführung der umgekehrten Umwandlung, nämlich der Umwandlung der Hyperoxyde in die entsprechenden Dioxime bestätigt (vergl. S. 528). Um die allgemeine Giltigkeit dieser Methode zu beweisen, wollte Verfasser auch die Reduktion von Hyperoxyden anderer Art, z. B. solcher von der Formel $R.CO.\overline{C{=}NO{-}ON{=}C}.CO.R$ ausführen, um auf diese Weise zu noch unbekannten Dioximen R.CO.C(NOH).C(NOH).CO.R zu gelangen. In diesem Falle konnte durch die Ggw. der Carbonylgruppen im Molekül eine Schwierigkeit entstehen, weil erwartet werden muſste, daſs auch diese Gruppen durch eine sekundäre Rk. reduziert werden würden. Indes ist auch HOLLEMANN durch Einw. von Zinkpulver und Essigsäure auf die von ihm untersuchten Hyperoxyde zu γ-Diketonen, $R.CO.CH_2.CH_2.CO.R$, gelangt, und diese Thatsache zeigt, daſs die Carbonyle widerstandsfähiger sind als der Rest $=NO{-}ON=$, so daſs sich erwarten lieſs, daſs die Reduktion der Hyperoxyde zu den Dioximen in normaler Weise verlaufen würde. Der Vers. hat diese Voraussicht bestätigt.

Reduktion des Hyperoxyds des Dibenzoylglyoxims, $C_6H_5.CO.\overline{C{=}NO{-}NO{=}C}.CO.C_6H_5$. Dieselbe muſs vorsichtig ausgeführt werden, indem man in alkoh. Lsg. die berechnete Menge Essigs. mit Zinkpulver anwendet. Die neue Verb. bildet glänzende feine Nadeln, die bei 168° unter Zers. schm. Die Zus. ist $C_{16}H_{12}N_2O_4$, die Substanz unterscheidet sich daher von der ursprünglichen durch 1 Mol. Wasserstoff und ist ein *Dibenzoylglyoxim* von der Formel $C_6H_5.CO.C(NOH).C(NOH).CO.C_6H_5$. Sie löst sich in der Kälte mit der den Isonitrosoketonen charakteristischen citronengelben Färbung in Kali und wird aus der Lsg. durch CO_2 gefällt. Durch *Oxydation des Dibenzoylglyoxims* mit Salpetersäure erhält man leicht das ursprüngliche Hyperoxyd zurück. Kocht man das Dibenzoylglyoxim einige Zeit mit A., oder

behandelt man es mit Essigsäureanhydrid, so giebt es unter Verlust von 1 Mol. W. das *Dibenzoylazoxazol*, $C_6H_5.CO.\overline{C=N-O-N=C}.CO.C_6H_5$, prismatische, manchmal ziemlich lange Krystalle, die bei 118° schm., und sich in Kali nicht l. Das Dibenzoylazoxazol verhält sich noch wie ein Diketon u. giebt mit Hydroxylamin das *Dioxim des Dibenzoylazoxazols*, $C_6H_5.C(NOH).\overline{C=N-O-N=C}(NOH).C_6H_5$, weiſse Nadeln, die bei 176° schm. und sich leicht in Kali l. Diese Lsg. scheidet mit rotem Blutlaugensalz ein weiſses, krystallinisches Pulver ab, das noch nicht unters. wurde.

Durch Einw. von Hydroxylamin auf Dibenzoylglyoxim entsteht ein weiſses, bei 225° schm. Pulver, $C_{16}H_{14}N_4O_4$, das wahrscheinlich das der Formel $C_6H_5.C(NOH).C(NOH).C(NOH).C(NOH).C_6H_5$ entsprechende Tetraoxim ist. (RAL. [5.] **2**. I. 38—44. [8/1.*].) SACHSSE.

J. W. Brühl, *Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge X.* I. **Richard Braunschweig**, *Weitere Beobachtungen über die Ester der Camphersäure.* (Vgl. **92**. II. 291.) Die sauren Orthoester entstehen frei von Neutralestern und sauren Alloestern durch Einw. der Alkohole auf Camphersäureanhydrid. Läſst man statt der Alkohole Alkoholate wirken, so entstehen die Salze der Estersäuren. — *Camphersäureanhydrid* stellt man durch Erhitzen von Camphersäure bis zum Schmelzen im langsamen CO_2-Strom dar, nach Beendigung der Wasserabspaltung destilliert man im raschen CO_2-Strome das Anhydrid ab. Die Krystalle der Ester hat OSANN krystallographisch untersucht. *Camphersaures Orthomethyl* rhombisch sphenoidisch, hemiedrisch, 0,7855 : 1 : 0,4949; *camphersaures Allomethyl*, rhombisch, 0,7815 : 1 : 0,7609. Vorstehende Synthese der Orthoester spricht wieder für die Natur der Camphersäure als Dicarbonsäure. Ebenso die Unmöglichkeit, aus den Natriumsalzen der sauren Ester durch Chloracetyl oder Chlorbenzoyl ein Säurederivat zu erhalten.

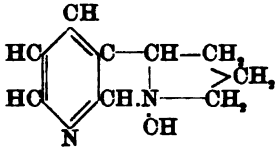
II. *Über das Produkt der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Camphocarbonsäureester.* Die schon (**92**. II. 197) beschriebene Verb. ist wasserfrei u. als Hydrazid zu betrachten. Bei der Krystallisation aus Bzn. zeigt sich, daſs eigentlich 2 Verbb. vorliegen, F. 137° (Körner) und F. 126—127° (Nadeln), deren Zus. gleich ist. Anscheinend liegt Stereoisomerie vor. (B. **26**. 284—92. 27/2. [2/2.] Heidelberg.) WAGNER.

E. Nölting und **Eug. Schell**, *Über das 1—8 oder Perinitronaphtylamin.* Diese Verb. bildet sich, neben viel 1,5-Derivaten und anderen Produkten, beim Nitrieren von α-Naphtylamin in konz. Schwefels. Aus Lg. krystallisiert es in schönen roten Nadeln vom F. 95—96° und bildet mit SS. ungefärbte, zl. Salze. Das Acetylderivat hat F. 191°, das Benzoylderivat 182—183°. Bei der Reduktion derselben entstehen Anhydrobasen. (Mulh. Dez. 1892. 105.) MUHLERT.

Ernst Schmidt, *Über die Salze des Caffeïns.* Über die Salze des Caffeïns finden sich in der Litteratur widersprechende Angaben. J. BIEDERMANN (B. **14**. 813) und H. W. SNOW (PTr. 1891. 1165) konnten wohlcharakterisierte Salze mit organischen Säuren erhalten, während TAURET die Existenz derselben leugnete. Verfasser konnte im wesentlichen die Angaben der erstgenannten Forscher bestätigen und erhielt folgende Salze. *Caffeïnnitrat*, $C_8H_{10}N_4O_2.HNO_3$, wurde nach BIEDERMANN's Angabe durch Verdunstenlassen der Lsg. von Caffeïn in Salpeters. von D. 1,4 über Ätzkalk als groſse, farblose, tafelförmige, kompakte Krystalle erhalten. Dieselben sind krystallwasserfrei. Da die Caffeïnsalze durch viel W. quantitativ in Base und Säure zerlegt werden, konnte das Nitrat, wie die folgenden Salze einfach in der Art analysiert werden, daſs man die verd. Lsg. mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge titrierte. *Caffeïnsulfat*, $C_8H_{10}N_4O_2.H_2SO_4$, wurde nach BIEDERMANN's Angaben erhalten. Beim Liegen an der Luft nimmt es 1 Mol. W. auf. Das neutrale Sulfat SNOW's konnte auch von

Vf. nicht rein erhalten werden. *Essigsaures Caffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2(C_2H_4O_2)_2$, wurde von R. GAZE nach den Angaben BIEDERMANN's (Lösen von C. in Eg. auf dem Wasserbade, Abpressen der beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle zwischen Fließpapier und Trocknen über Ätzkalk) erhalten. Verliert alle Essigs. bei 100°. Beim Eintragen in W. tritt sofort Dissociation ein. *Propionsaures Caffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2(C_3H_6O_2)_2$. *Caffeïnformiat, -butyrat, -valerianat* sind merkwürdigerweise sehr zersetzlich und konnten nicht rein erhalten werden. — Beständiger ist das *citronensaure Caffeïn*, $C_8H_{10}N_4O_2.C_6H_8O_7$. Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen von 5 g Caffeïn und 5 g Citronensäure in 10 g W., Eindampfen zum Sirup und Stehenlassen über Schwefels. Zuerst krystallisiert etwas unverändertes Caffeïn aus, dann das Salz in blumenkohlartigen Gebilden. Dasselbe verliert bei 100° nichts an Gewicht, und die frische Lsg. in absolutem A. reagiert anfangs neutral, während eine Mischung von Citronens. und Caffeïn bei 100° 8% W. verliert, und die Lsg. in A. sofort sauer reagiert. (Ar. **231**. 1—10. Pharm.-Chem. Inst. Marburg. 15/12. 92.) MUHLERT.

A. Pinner, *Über Nikotin. Die Konstitution des Alkaloids (V).* Es hat sich herausgestellt, daſs die aus Nikotin und Brom entstehende HUBER'sche Base nicht der Formel $C_{10}H_8Br_2N_2$, sondern $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$ entspricht. Vf. bezeichnet sie als *Dibromcotinin*, die andere Bromverb. (vgl. **92**. II. 793), $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, als *Dibromticonin*. Zinkstaub reduziert beide Basen, Zink reduziert in saurer Lsg. Dibromcotinin zu Cotinin, in alkal. Lsg. das Dibromticonin in der Kälte zu Monobromticotin, in der Wärme zu Methylamin und Pyridyl-β-p-dioxybuttersäure. Basen spalten Dibromcotinin in Methylamin, Oxalsäure und wahrscheinlich β-Methylpyridylketon, aus Dibromticonin entsteht Methylamin, Malonsäure und Nikotinsäure. Hiernach glaubt Vf., für das Nikotin die Formel:

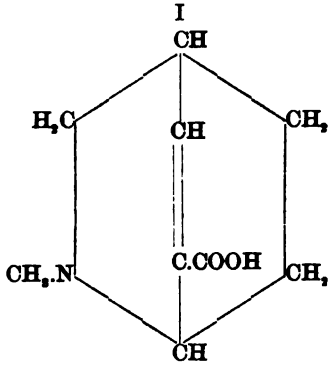


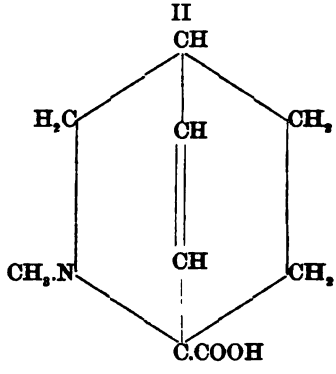
aufstellen zu dürfen; das Nikotin wäre also ein Kondensationsprodukt von Pyridin und Methylpyrrolidin. *Dibromcotinin*, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$, Prismen aus sehr verd. A., F. 125°; $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$, HCl, Nadeln, Jodmethylat, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$, CH_3J, Primen, F. 175° unter Zers.; *Cotinin*, $C_{10}H_{12}N_2O$, F. 50°, K_{150}. 250°, K. 330°; bei 180° gegen Baryt und gegen stärkste Salzsäure beständig, Platinsalz, $(C_{10}H_{12}N_2O)_2H_2PtCl_6$, gelbrote Prismen, F. 220° unter Zers., *Dibromticoninderivate:* $C_{10}H_8Br_2N_2O_2.HCl$, Nadeln; $(C_{10}H_8Br_2N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, gelbe Prismen; $C_{10}H_8Br_2O_2N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nädelchen, F. 235° unter Zers. (B. **26**. 292—305. 21/2. [9/1.].) WAGNER.

Alfred Einhorn und **Yoshisumi Tahara**, *Über die Konstitution des Anhydroecgonins.* MERLING hat (**92**. I. 90) für die Verb. Formel I aufgestellt, Vff. zeigen, daſs Formel II angenommen werden muſs. Denn versucht man, das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters durch Ag_2O in die Ammoniumbase zu verwandeln, so wird Alkohol abgespalten, der Nhaltige Ring öffnet sich, u. man erhält *p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure*, $(CH_3)_2$:N.CH_2.C_6H_4.COOH,H_2, die durch Kalilauge in Dimethylamin und *p-Methylenmonohydrobenzoësäure*, CH_2:$C.C_6H_4$.COOH,H zerlegt wird. Diese geht durch folgeweise Behandlung mit HBr u. Alkali in *p-Toluylsäuredihydrobromid*, $CH_3.C_6Br_2H_2.COOH,H_4$, und p-Toluylsäure, $CH_3.C_6H_4.COOH$, über, Ebenso leicht wie das Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat sich öffnet unter Bildung von p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure, schlieſst diese sich wieder zum Anhydroecgoninring. Esterifiziert man nämlich die Säure durch HCl in alkoh. Lsg., so entsteht ohne weiteres das Chlorhydrat des Anhydroecgoninäthylesters.

Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat, $C_{12}H_{20}NO_2J$, Blättchen aus A., F. 177°, $C_{12}H_{20}N_2OCl.AuCl_3$, schwefelgelb, F. 167°; *p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure*,

$C_{10}H_{15}NO_2$, Tafeln aus A., F. 169° unter Zers., bildet das Chlorhydrat $C_{12}H_{16}NO_2Cl.AuCl_3$, bernsteingelbe Nadeln aus h. W., F. 217°; *p-Methylenmonohydrobenzoësäure*, $C_8H_8O_2$, Nadeln aus PAe., F. 33—34°; *Methylenmonohydrobenzoësäuredibromid*,





$C_8H_8O_2Br_2$, Nädelchen aus A., F. 135° u. Zers.; *p-Tolylsäuredihydrobromid*, $C_8H_{10}Br_2O_2$, F. 153° u. Zers. (B. **26**. 324—33. 27/2. [9/2.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Julius Tafel, *Über die Oxydation des Strychnins*. (Vgl. **92**. I. 943.) Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man 20% einer Säure $C_{10}H_8N_2O_6$, die beim Erhitzen mit W. CO_2 abspaltet, also eine Carboxylgruppe enthält. $SnCl_2$ reduziert zu $C_{10}H_{12}N_2O_4$, die Verb. enthält also auch zwei Nitrogruppen. Die durch Abspaltung von CO_2 entstehende Verbindung enthält noch zwei Hydroxylgruppen, ist also $C_9H_6N(NO_2)_2(OH)_2$, nämlich Dinitrodioxychinolin oder Dinitrodioxyisochinolin, doch ist letzteres unwahrscheinlich, weil die Carbonsäure durch rauch. HNO_3 in $C_7H_5N_3O_6$ — anscheinend ein Dinitroanilinderivat — übergeht. (B. **26**. 333—35. 27/2. [15/2.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Physiologische Chemie.

Balland, *Die Präexistenz des Klebers im Getreide*. Die Annahme, nach der der Kleber erst bei der Behandlung des Weizens mit W. durch ein besonderes Ferment entsteht und im Korne vorher nicht präexistiert, ist namentlich von WEYL und BISCHOFF vertreten worden (vgl. **80**. 265). Diese Forscher fanden, daſs jede Ursache, die die Fermentwirkung hindert, auch der Kleberbildung hinderlich ist, so z. B. längeres Erwärmen des Mehles auf 60° oder Behandlung mit einer 15%igen NaCl-Lsg. Auch JOHANNSEN hat Verss. mitgeteilt, die einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Kleberbildung vermuten lassen, denn es wurde gefunden, daſs man bei 0° keinen Kleber erhält, daſs dessen Menge mit zunehmender Temperatur aber steigt, bis man bei 40° ein Maximum erreicht, über das hinaus die Menge des Klebers wieder abnimmt. Nach seinen eigenen Verss. konnte indes Vf. diesen Einfluſs der Temperatur nicht bestätigen, denn er konnte Kleber aus Mehl darstellen, das mehrere Tage bei —8° gehalten und dann bei +2° mit W. behandelt worden war, und ein gleiches Ergebnis stellte sich auch mit Wasser von 75° heraus. Was aber namentlich dem Vf. entscheidend scheint, ist die Thatsache, daſs auch aus Mehlen, die längere Zeit der Einwirkung von SO_2 ausgesetzt waren, Kleber dargestellt werden konnte. Der Kleber präexistiert somit im Weizenmehle. (Cr. **116**. 202—4. [30/1.*].) SACHSSE.

Th. Waage, *Blaues Getreide.* Einen nicht unwesentlichen Unterschied zwischen Roggen und Weizen bildet die mehr oder minder grüne oder blaue Färbung des Roggens (vgl. **92.** II. 640). Bei blauen (grünen) Körnern liegt das Blau im Inhalte der Kleberzellen, es wird grünlich durch die gelbliche bis gelbbraune Tönung der äufseren Schichten der Schale. Solche blauen Körner findet man sehr häufig im Roggen, auch werden bereits Sorten gezogen, wo der gröfste Teil der Körner diese Farbe besitzt. Bei *Weizensorten* sind blaue Kleberkörner nur beim Einkorn von BENECKE aufgefunden, ferner gab KÖRNICKE das Auftreten krapproter Körner bei einem Triticum turgidum an, u. WITTMACK beschrieb einen von HILDEBRANDT in Abessinien gesammelten braunvioletten Weizen, dessen Färbung jedoch wesentlich im Inhalte der Querzellen liegt. Häufiger als beim Weizen, wenn auch nicht so häufig wie beim Roggen finden sich bei *Gersten* blaue Kleberzellen, am verschiedenartigsten ist aber die Färbung beim *Mais*. Die Körner desselben zeigen neben dem reinsten Weifs noch Gelb, Rot, Braun, Blau, Lila, Violett und Grün, auch farbige Streifen und Flecken, selbst schwarzkörnige Sorten werden erwähnt. Diese Farben werden teilweise durch die Färbung der Kleberkörnchen allein (blaue und violette Tönungen), teils durch Membranfärbungen der Fruchtschale (namentlich Gelb und Rot), teils endlich durch Kombination beider hervorgebracht. Der sog. schwarzen Farbe liegt tiefe Violettfärbung der Kleberkörnchen und dunkelrote Färbung der Fruchthülle zu Grunde. Von diesem allgemeinen Verhalten ist nur eine durch KÖRNICKE beschriebene Ausnahme bekannt. Es handelt sich um krapprote Maiskörner, bei denen die Färbung ausschliefslich ihren Sitz in der Fruchthülle hat, aber nicht in den Zellwänden, vielmehr ist der Zellinhalt gleichmäfsig gefärbt.

Vf. hat nun zahlreiche buntkörnige Maissorten in Bezug auf den Ursprung der Färbung untersucht und beschreibt im einzelnen seine Beobachtungen. (PCH. **34.** 73—76. 9/2.) SACHSSE.

Em. Bourquelot, *Periode des Auftretens der Trehalose in den Pilzen.* Nach früheren Unterss. des Vfs. (**90.** II. 882. 908) verschwindet die Trehalose zur Zeit der Reife aus den Pilzen und ist lokalisiert und wahrscheinlich auch gebildet in den vegetativen Teilen, während sie in den sporentragenden Organen fehlt, wahrscheinlich weil sie dort ebenso rasch verbraucht als zugeführt wird. Hiernach entsteht nun die Frage, während welcher Vegetationsperiode des Pilzes der Zucker entsteht. Zur Lösung dieser Frage mufs man das Alter der untersuchten Objekte kennen, oder man mufs ihre Entwicklung von der Keimung der Spore bis zur vollständigen Reife verfolgen. Diesen Bedingungen genügten drei zu verschiedenen Zeiten gesammelte Arten: *Sclerotinia tuberosa* (Hedw.), *Phallus impudicus* (Linn.) und *Boletus Satanas* (Lenz) sowie *Sterigmatocystis nigra*, ein Pilz, der künstlich kultiviert wurde.

Sclerotinia tuberosa schmarozt auf dem Rhizom von Anemone nemorosa und erzeugt im Herbste ein schwärzliches Sclerotium, das dann im Frühjahre Conidienträger austreibt. Das Leben des Pilzes zerfällt also in zwei bestimmte Perioden, eine Periode der winterlichen Ruhe als Sclerotium unter der Erde und einer Periode der Fruktifikation auf Kosten der in dem Sclerotium aufgespeicherten Nährstoffe. Die Analysen ergaben nun auf 1000 Teile:

	Trehalose.	Mannit.	Glykose.
Winterliches Sclerotium	0	4,3	0
Sclerotium in Vegetation	2,6	8,0	Spur
Fruchtkörper	Spur	7,9	0.

Wie man hieraus ersieht, erscheint die Trehalose erst im Augenblicke der Bildung des Fruchtkörpers, gleichzeitig zeigen sich auch Spuren von Glykose.

Phallus impudicus. Von diesem Pilze wurde der reife, noch nicht geöffnete

Fruchtkörper, derselbe nach Öffnung, sowie nach dem Verschwinden der Sporen untersucht. Auch hier beziehen sich die Angaben auf 1000 Teile.

	Trehalose.	Mannit.	Glykose.
Junger Phallus noch nicht geöffnet	Spur	0,6	0,4
Phallus nach Öffnung	2,3	1,1	9,8
Älterer Phallus nach Verschwinden der Sporen	0	2,1	7,7.

In dem Phallus erscheint somit die Trehalose bei der Öffnung des Fruchtkörpers und der Verlängerung des Stiels.

Boletus Satanas. Bei diesem Pilze lassen sich keine so scharfen Perioden unterscheiden, u. Vf. unterscheidet daher nur zwischen jung u. erwachsen:

	Trehalose.	Mannit.	Glykose.
Boletus Satanas jung	0	0	0
Boletus Satanas erwachsen	2,8	2,6	0,83.

Sterigmatocystis nigra:

	Trehalose	Mannit.
Kultur von 48 Stunden	0	6,6
Kultur von 68 Stunden	4,4	9,1
Kultur von 96 Stunden	0	10,5.

Die Trehalose erscheint hier erst im Augenblicke der Bildung von Fruchtkörpern. (JPCh. [5.] **27**. 113—20. 1/2.) SACHSSE.

Th. Bokorny, *Proteosomenbildung in den Blättern der Crassulaceen.* Vf. wendet sich gegen die von KLEMM (**92**. II. 620) an seinen Angaben gemachten Ausstellungen und weist nach, daſs die Proteosomen im Cytoplasma (und nicht im Zellsafte) sich ausscheiden. (Bot. **10**. 619—21. 25/1. München.) SACHSSE.

Joseph Böhm, *Transpiration gebrühter Sprosse.* Schon seit Dezennien bekämpft Vf. die Behauptung, daſs die Wasseraufnahme durch die Wurzeln aus dem Boden und die Wasserversorgung der Blätter transpirierender Pflanzen durch osmotische Saugung bewirkt werde. Schon der Umstand, daſs selbst bei sehr groſser Konzentrationsdifferenz die Diffusion überhaupt und besonders die Membrandiffusion auſserordentlich langsam erfolgt, der Wasserverlust jedoch oft ein enormer ist, und die Entfernung der Wurzeln von den Blättern bei manchen Bäumen über 10 m beträgt, ist ein vollgültiger Beweis dafür, daſs bei der durch Transpiration veranlaſsten Wasserbewegung osmotische Saugung gar keine Rolle spielt. Würde die Deckung des Wasserverlustes der Oberhaut- und Mesophyllzellen transpirierender Blätter durch osmotische Saugung bewirkt, so müſsten sie, nachdem sie in h. W. getötet wurden, bei fortdauernder Verdunstung alsbald vertrocknen. Aber schon während des Kochens erschlaffen die Blätter in der Regel und lösen sich vom Stengel. Die lederartigen Sonnenblätter von Quercus und die Nadeln der Coniferen erleiden jedoch mit Ausnahme einer Bräunung keine wesentliche Veränderung. Gekochte Tannensprosse eignen sich für das Studium des Saftsteigens ganz besonders, da die Blätter fortfahren, ihren Wasserverlust aus dem Zweige zu ersetzen. Vf. hat nun die Intensität der Verdunstung gekochter Sprosse mit der gleichartiger frischer Sprosse verglichen. Die Versuchsresultate sind mit der herrschenden Ansicht, daſs die Wasserversorgung transpirierender Blätter durch osmotische Saugung bewirkt werde, ganz unvereinbar. (Bot. **10**. 622—29. 25/1. Wien. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

N. Tischutkin, *Über die Rolle der Mikroorganismen bei der Ernährung insektenfressender Pflanzen.* Die früheren Vermutungen einiger Forscher und die Unters. des Vfs. an Pinguicula vulgaris (**90**. I. 326) finden durch vorliegende Arbeit weitere

Bestätigung und Erweiterung. Die Versuche mit Napenthes führten zu folgenden Schlüssen: Die Veränderung der Eiweifsstoffe im Safte fleischfressender Pflanzen wird durch die Lebensthätigkeit von Mikroorganismen, hauptsächlich durch Bakterien, bedingt. Mikroorganismen, die die Fähigkeit besitzen, Eiweifs zu lösen, vegetieren immer im Safte vollkommen entwickelter fleischfressender Pflanzen; dieselben geraten auf die Blätter hauptsächlich aus der Luft. Der Anfang der Veränderung von Eiweifsstoffen fällt nicht mit dem Moment der Saftabsonderung zusammen, sondern die Umwandlung beginnt nur dann, wenn Mikroorganismen sich im Safte in genügender Menge entwickelt haben. Die Rolle der Pflanze selbst ist nur auf die Fähigkeit einer Absonderung des für das Leben der Mikroorganismen tauglichen Substrates reduziert. (Acta hort. petropol. **12**. 1; CBk. **13**. 134.) PROSKAUER.

P. Kossowitsch, *Durch welche Organe nehmen die Leguminosen den freien Stickstoff auf.* Während man im allgemeinen die Wurzeln und besonders die an diesen auftretenden Knöllchen als Aufnahmeorgane ansieht, hat FRANK die Ansicht vertreten, dafs die Aufnahme durch die Blätter erfolge. Um die Frage zu entscheiden, verfuhr Vf. so, dafs er teils die Blätter von Erbsen, teils die Wurzeln derselben mit einer N-freien Atmosphäre umgab, die aus O und H bestand, wenn die Wurzeln, oder aus O, H und etwas CO_2, wenn die Blätter der abgeschlossene Teil waren. Durch Vergleich mit Kontrollpflanzen wurde dann festgestellt, ob die Pflanzen an N-Mangel gelitten hätten oder nicht. Wenn nun auch kein absolut sicherer Abschluſs des N von den Blättern erreicht werden konnte, so machen die Verss. doch den Schluſs sehr wahrscheinlich, dafs der freie N der Atmosphäre von den Erbsen nur durch die Wurzeln aufgenommen wird. Die Pflanzen, deren Wurzeln der N entzogen war, wuchsen schwach wie solche, die an Nahrungsmangel leiden. Sie entwickelten sich langsam, und in dem Mafse, wie neue Blätter kamen, wurden die unteren blafs und trockneten ein, die neugebildeten Blätter wurden auch immer kleiner und blasser. Diese schwache Entwicklung schien allein von N-Mangel abhängig zu sein. (Bot. Ztg. 1892. Nr. 43—47; NRd. **8**. 74—75. 11/2.) SACHSSE.

R. Lépine, *Das Peptosaccharifikationsvermögen des Blutes und der Organe.* Vf. hat früher (**92**. II. 537) gezeigt, dafs Blut in Berührung mit etwa 1% seines Gewichtes Pepton auf Kosten des Peptons Zucker erzeugt. Läfst man Blut zu mehreren Teilen W. von 56—58° fliefsen, so tritt nach wenigen Augenblicken eine beträchtliche Zuckerbildung ein, die sich abgeschwächt einige Zeit fortsetzt, so dafs nach Verlaufe einer Stunde etwa sich mindestens 1 g Zucker pro Kilogramm Blut gebildet hat. Läfst man Blut zu kaltem oder lauwarmem W. treten, so entsteht ebenfalls Zucker, diese Bildung wird aber gröfstenteils durch Glykolyse kompensiert. Es scheint nun dem Vf. sehr wahrscheinlich, dafs der Entstehung von Zucker im Blute bei Ggw. von W. die Entstehung von Pepton vorausgeht. Bekanntlich peptonisiert w. W. gewisse Albuminoide.

Behandelt man etwa eine Stunde lang ein Organ, das kein Glykogen in wahrnehmbarer Menge enthält (z. B. Milz, Nieren), mit W., so erhält der wss. Auszug nur wenig Substanz, welche FEHLING'sche Lsg. reduziert, und welche zum gröfsten Teile kein Zucker ist. Setzt man zu diesem wss. Auszuge eine kleine Menge Pepton und erwärmt auf 56—58°, so bildet sich eine gewisse Menge Zucker. Der wss. Auszug dieser Organe enthält daher ein Ferment, das man *peptonverzuckerndes Ferment* nennen kann. (Cr. **116**. 123—24. [23/1.*].) SACHSSE.

H. Bertin-Sans und **J. Moitessier**, *Oxyhämatin, reduziertes Hämatin und Hämochromogen.* Reines Oxyhämatin zeigt in einer Lsg. in Soda einen einzigen Streifen zwischen *C* und *D*, dessen Mitte bei λ 618 liegt. Gegen Reduktionsmittel verhält sich das Oxyhämatin verschieden, je nachdem NH_3, Amine u. Eiweifskörper

zugegen sind oder fehlen. Im letzteren Fall wird durch Schwefelkalium, Natriumsulfhydrat, Ferrotartrat, Schwefelammonium und andere der Streifen zwischen *C* u. *D* vernichtet, und es tritt ein Streifen auf, dessen Mitte genau bei *D* liegt. Den Körper, der diese Streifen hervorruft, nennen die Vff. *reduziertes Hämatin*. Durch Einblasen von etwas Luft wird dasselbe in Oxyhämatin zurückverwandelt. Das reduzierte Hämatin tritt auch auf, wenn man Oxyhämatin in alkoh. Natronlauge reduziert. Fügt man zu dem reduzierten Hämatin eine geringe Menge Ammoniak oder gewisse Amine (Äthylamin, Anilin, Glykokoll, Taurin), so verschwindet das Sprektrum des reduzierten Hämatins, und das des Hämochromogens tritt auf. Manche Amine, namentlich Harnstoff, rufen die Erscheinung nicht hervor, dagegen bewirken schon minimale Mengen Albumin die Bildung von *Hämochromogen*. Die Lage der beiden Streifen des Hämochromogens variiert etwas nach der Natur des zugesetzten, stickstoffhaltigen Körpers, und es scheint, daſs es mehrere Hämochromogene giebt. Die Mitte des ersten deutlichsten Streifens oscilliert um λ 560. Das durch die Einw. von Reduktionsmitteln auf Oxyhämatin in Ggw. von NH_3, Eiweiſs etc. entstandene Hämochromogen geht unter dem Einfluſs von Luft in Oxyhämatin oder bei einem Überschuſs des Reduktionsmittels in reduziertes Hämatin über. Die Vff. glauben nicht, daſs aus den stickstoffhaltigen Körpern NH_3 abgespalten wird, sondern nehmen an, daſs die Substanzen direkt die Bildung verschiedener Hämochromogene hervorrufen. (Cr. **116**. 401—3. [20/2.*].) BODLÄNDER.

Lassar-Cohn, *Zur Kenntnis der Säuren der Rindergallen und ihrer Mengenverhältnisse*. Aus der Mutterlauge der Myristinsäure (**92**. II. 247), in welcher Bariumchlorid keine weitere Fällung mehr hervorrief, wurde durch Salzsäure ein der rohen Cholalsäure ähnliches Harz abgeschieden, welches aus Eg. oder toluolhaltigem Aceton zur Krystallisation gebracht wurde. Das Prod. ist mit der von LATSCHINOFF als *Choleïnsäure* bezeichneten Substanz (**87**. 538. 1045. 671) identisch. Es kommt dieser aber nicht die Formel $C_{25}H_{43}O_4$, sondern $C_{24}H_{40}O_4$ zu, da sie aus der Cholalsäure durch Reduktion gewonnen werden kann, und letztere die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ besitzt (**92**. I. 673). Während LATSCHINOFF aus Petersburger Gallen 1,6% Choleïnsäure erhielt, gewann der Vf. aus den von ihm untersuchten Gallen nur 0,085%. Es liegt also hier der zweite, sicher konstatierte Unterschied in der Zus. der Galle verschiedener Gegenden vor. Neben der Cholal- und Choleïnsäure wurden noch unkrystallisierbare Säuren gefunden, deren Menge 0,12% des Rohmaterials entspricht. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. lieferte ein Teil der unkrystallisierbaren Säure *Dehydrocholsäure*, ein anderer *Dehydrocholeïnsäure*, ein dritter blieb harzig.

Eine quantitative Bestimmung der einzelnen aus Galle erhaltenen Prodd. ergab:

Zus. des Harzes, als welches die rohe Cholalsäure erhalten wird:	Gehalt der mit Natronlauge gekochten Galle an diesen Säuren:	
Cholalsäure	92,204%	4,790%
Choleïnsäure	1,636 „	0,085 „
Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure	2,811 „	0,146 „
Myristinsäure	0,077 „	0,004 „
harzige Säuren	2,309 „	0,120 „
	99,037 „	5,145 „
Verlust	0,963 „	0,050 „
	100,000 „	5,195 „

(B. **26**. 146—51. 13/2. Königsberg. Pharmakol. Inst.) BODLÄNDER.

A. Magnus-Levy, *Die Verdaulichkeit der Milch und des Brotes.* Ein früher, gemeinsam mit ZUNTZ angestellter Vers. des Vfs. (**91.** II. 391) hatte Gelegenheit gegeben, an einem einzelnen Falle die Richtigkeit von BUNGE's Behauptung zu prüfen, der zufolge regelmäfsiger Genufs von A. die Leistungsfähigkeit des Verdauungsapparates gegenüber einfacher Pflanzenkost herabsetzen solle. Bei diesem Vers. haben ZUNTZ und MAGNUS keinen schädlichen Einflufs des A. auf die Verdauung beobachten können, eine weitere Prüfung dieser Frage schien indes immerhin von Interesse, und so ging Vf. auf den Vorschlag von ZUNTZ ein, einige Verss. an dessen Sohn vorzunehmen, der 16 Jahre alt, kaum je A. genossen hatte und andererseits an reichlichen Milchgenufs gewöhnt war. Ein solches Individuum schien besonders geeignet, um die von BUNGE behauptete bessere Verwertung der Nahrungsmittel bei Abwesenheit von A. zu studieren.

Nach dem Ausfall der Verss. des Vfs., bei denen die Ernährung entweder ausschliefslich mit Milch oder mit Milch, Brot und Butter stattfand, scheint keine für den Gesamtumsatz wesentlich in Betracht kommende Schädigung der Ausnutzung der menschlichen Nahrung durch mäfsigen dauernden Genufs von A. zu stande zu kommen. Keine Verschlechterung der Gesamtausnutzung, wohlverstanden, wie sich in ad hoc angestellten Verss. ergiebt, womit über die Bedeutung und sonstige Schädlichkeit des A. im Ganzen nichts bewiesen ist. Der Schaden, den der Spiritus stiftet, liegt jedenfalls nicht in dieser Richtung. In Betracht kommt höchstens eine etwas bessere Ausnutzung des Eiweifses, die ja freilich nicht zu unterschätzen ist, da bei dem chronischen N-Mangel in der Nahrung weiter Kreise ein Plus oder Minus von 5—10 g N zweifellos eine gröfsere Bedeutung hat, wie etwa ein solches von der gleichen Menge Stärke. Wenn aber Vf. bei einem von BUNGE bereits beanstandeten Bierkonsum von $1^1/_2$—2 l fast ebenso günstige Resultate erzielte, wie der Analkoholist dieses Versuchs, und bessere als frühere Experimentatoren, so kann man doch event. noch eine andere Erklärung dafür suchen. Wer unter günstigen Lebens- und Ernährungsbedingungen steht, besitzt jedenfalls neben einem kräftigen Muskelapparat auch ein besser funktionierendes Verdauungssystem. Reichere Eiweifszufuhr, die in erster Linie die bessere Speise des Wohlhabenden charakterisiert, scheint eine bessere Sekretion und Resorption hervorzurufen und somit auch eine bessere Verwertung des zeitweise in geringerer Menge zugeführten Eiweifses zu bedingen. (PAr. **53.** 544 bis 560. 10/2.) SACHSSE.

Morat und **Dufourt**, *Verbrauch des Glykogens der Muskeln während der Thätigkeit dieser Organe.* Anästhesierten Hunden wurde die Ao. iliacae, noch besser die Bauchaorta unmittelbar unter den Nierenarterien unterbunden, so dafs die Zufuhr von Blut und damit von Blutzucker von beiden Hinterschenkeln abgesperrt war, dann der N. cruralis der einen Seite $^1/_4$—1 Stunde lang mit Induktionsströmen und eventuell noch die Muskeln direkt bis zur Erschöpfung gereizt, dann in je 50 g Muskelsubstanz vom gereizten und ruhenden Schenkel der Glykogengehalt bestimmt. In vier Verss. fanden Vff. in den Muskeln der gereizten Seite um 39—83% weniger Glykogen als auf der nicht gereizten. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dafs für den vom Blute abgesperrten Muskel das Glykogen das Arbeitsmaterial abgiebt. Da frühere Verss. der Vff. (**92.** II. 798) gelehrt hatten, dafs der Muskel den ihn mit dem Blute zugeführten Zucker in Form von Glykogen aufspeichert, scheint das Arbeitsmaterial des Muskels der Blutzucker zu sein, der indes nicht als solcher, sondern erst nach Umbildung zu Muskelglykogen zum Verbrauch gelangt. (Arch. de physiol. 1892. 457; Cm. 1893. 114. 18/2.) SACHSSE.

J. Dybowski und **Demoussy**, *Über die Zusammensetzung von Salzen, welche als Würze von Völkerschaften aus der Nähe des Ubangi benutzt werden.* Die in Hoch-Ubangi in Zentralafrika wohnenden anthropophagen Bonjos bereiten ein *Speise-*

salz, indem sie gewisse Gramineen, Polygonaceen und Aroideen sammeln, an der Sonne trocknen, veraschen, die Asche mit W. auslaugen, die Lsg. durch ein Gewebe filtrieren und an der Sonne eintrocknen lassen. Das so erhaltene Salz, Analyse I, besteht gröfstenteils aus *Chlorkalium*. Auch das in der Gegend zwischen dem Ubangi u. den Zuflüssen des Tschadsees von den Tokbos aus Farnkräutern u. Aroideen bereitete Speisesalz II und das der N'Gapus III haben eine ähnliche Zus. Steinsalz kommt in diesen Gegenden nicht vor, und auch mohamedanische oder europäische Händler sind noch nicht bis dahin vorgedrungen. Die muselmännischen Völkerschaften des Wadaï haben Steinsalz, Analyse IV.

Der Genufs gröfserer Mengen Chlorkalium scheint keinerlei toxische Wirkungen zu haben, und auch die Gewöhnung ist vielleicht nicht nötig, um das Chlorkalium zu einem indifferenten Stoff zu machen, da die Senegalesen der Expedition dasselbe ohne Beschwerden verzehrten, als das Kochsalz ausging. Würden die Eingeborenen die zur Salzbereitung nötigen Pflanzen nicht sorgfältig auslesen, so würden sie ein an Pottasche sehr reiches, ungenieſsbares Salz erhalten. Interessant ist, dafs der Pflanzenasche Natrium völlig fehlt.

	KCl	K_2SO_4	Unl. Stoffe	Na_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl
I	67,98	28,73	1,17	1,65	—	—
II	64,26	29,28	4,26	0,75	—	—
III	53,96	36,87	7,35	1,25	—	—
IV	—	—	—	34,56	3,85	61,16

(Cr. **116**. 398—400. [20/2.*].) BODLÄNDER.

Cornevin, *Einfluſs des Pilocarpins und Phloridzins auf die Bildung des Zuckers in der Milch*. Das *Pilocarpin* wurde gewählt, weil es gewisse Sekretionen verstärkt, und weil es den Gehalt des Blutes an Zucker vermehrt. Es war also zu versuchen, ob eine ähnliche Vermehrung auch in der Milch stattfinden würde. Das Pilocarpin wurde als Chlorhydrat Milchkühen subkutan injiziert und vermehrte den Zuckergehalt des Blutes und der Milch, rief aber keine Glykosurie hervor. Das *Phloridzin* vermehrt die normale Zuckermenge im Blute und bewirkt Glykosurie, es bewirkt auch, wie Vf. gefunden hat, starke Vermehrung des Zuckers in der Milch, die das Doppelte der ursprünglichen betragen kann. (Cr. **116**. 263—64. [6/2.*].) SACHSSE.

A. Fick, *Bedeutung des Fettes in der Nahrung*. Bei der die mechanische Arbeit leistende Verbrennung der Kohlehydrate im Muskel wird stets unvermeidlich nebenher ein sehr namhafter Betrag von Wärme erzeugt, die zur Erhaltung der Körpertemperatur dient. Es ist aber auch möglich, dafs unter anderen äufseren Bedingungen jene Wärmemenge zu klein ist, und dafs zur Erhaltung der Körpertemperatur noch andere Verbrennungen stattfinden müssen. Vf. spricht nun die Vermutung aus, dafs die hauptsächlich zur Leistung der mechanischen Arbeit des Körpers bestimmte Verbrennung aus Kohlehydraten bestritten wird, während die Verbrennung, die zur Erwärmung des Körpers dienen soll, aus Fetten gespeist wird. Im Sinne dieser Vermutung spricht vor allem der Umstand, dafs der Fettgehalt in der Nahrung solcher Individuen besonders hoch zu sein pflegt, die unter Bedingungen leben, unter denen ein Bedürfnis nach reiner Heizung in besonders hohem Mafse zu erwarten ist. Das gilt namentlich vom Säugling. Seine Muskeln leisten wenig Arbeit. Es wird also bei ihm auch die bei der Arbeitsleistung als Nebenprodukt auftretende Wärmemenge nur klein sein. Bei seinem kleinen Volum ist aber die Abkühlungsoberfläche und mithin das Bedürfnis nach Heizung des Körpers unverhältnismäfsig grofs. Dem entsprechend sehen wir denn die Natur dem Säugling eine Nahrung darbieten, die meist nahezu ebensoviel Fett (Heizmaterial) als Zucker (krafterzeugendes Brennmaterial) enthält. Geradezu entscheidend spricht in dieser Beziehung der kolossale Fett-

gehalt der Walfischmilch. Man denke nur an die grofsen Wärmeverluste, die der kleine Körper des Walfischsäuglings in dem k. W. der Polarmeere erleiden mufs.

Auch die instinktive Auswahl der Nahrung der erwachsenen Menschen pafst ganz zu der ausgesprochenen Hypothese. Dem Tropenbewohner genügt zur Erhaltung der Körpertemperatur die als Nebenprodukt bei der Arbeitsleistung erzeugte Wärme, er hat dementsprechend kein Bedürfnis nach dem besonderen Heizmateriale, er geniefst wenig Fett. Der Bewohner der Polargegenden umgekehrt kann sein Bedürfnis nach Heizung des Körpers offenbar am besten durch sehr bedeutende Fettmengen in der Nahrung befriedigen. Individuen, die regelmäfsig erhebliche Mengen A. geniefsen, neigen zu reichlichem Fettansatz. Diese Thatsache kann man folgendermafsen deuten. Der A. kann zwar nicht in den Muskel- und Nervenzellen als funktionelles Brennmaterial verwandt werden, wohl aber vielleicht in den hypothetischen Öfen des menschlichen Organismus als reines Heizmaterial, und seine Verbrennung würde somit die Verbrennung einer gewissen Fettmenge ersetzen, die dann zur Ablagerung im Zellgewebe käme. (Sitzungsber. d. Physikal-Mediz. Gesellsch. zu Würzburg 1892. 111; NRd. **8**. 82—84. 18/2.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rubner, *Schwankungen der Luftfeuchtigkeit bei hohen Lufttemperaturen in ihrem Einfluſs auf den tierischen Organismus.* Vf. hat in früheren Arbeiten (**91**. I. 38. 103) die Beziehungen der atmosphärischen Feuchtigkeit zu einer Reihe gesundheitlicher Faktoren dargelegt. Bei einem Tiere, das sich im Zustande reichlicher Fütterung befand, hatte die Variation der Luftfeuchtigkeit die Wasserdampfabgabe nur geringfügig verändert. Daraus läfst sich folgern, dafs der Körper mit einer Einrichtung versehen sein mufs, welche im Interesse der Selbsterhaltung die Ausstofsung von Wasserdampf selbst unter erschwerenden Bedingungen gestattet. Vf. hat diese Frage weiter verfolgt u. einen Hund in seinem Kalorimeter einer Temperatur von 35° C. ausgesetzt. Das Tier wurde in 3 Reihen dem Wechsel einer Luft von 9,3, 16,0 und 30% relativer Feuchtigkeit unterworfen oder, in Trockenheitsprozenten ausgedrückt: 90,7, 84,70% relativer Trockenheit. Diese Schwankungen waren ohne allen Einfluſs auf den Hund geblieben, die Menge der mit Wasserdampf ausgestofsenen Wärme blieb die gleiche. Daher giebt auch diese Versuchsreihe wieder den Beweis von dem Bestehen von Einrichtungen im Tierkörper, welche dahin zielen, dort, wo das körperliche Wohlbefinden in Frage steht, eine gleichheitliche und genügende Wärmeabgabe zu erhalten. Je trockener die Luft, desto leichter ist es dem Körper, seine Feuchtigkeit los zu werden; hohe Trockenheit ist also unter diesen Umständen eine wertvolle Bedingung der Gesundheit. Das verdampfende W. nimmt weitaus die Hauptmenge der Wärme mit fort; für Strahlung und Leitung bleiben bei 35° rund 20% übrig. Wenn trotz der Zunahme des Wasserdampfes in der Luft doch die gleiche Wasserquantität von dem Tiere verdampft wurde, so mufs eine besondere Regulationseinrichtung für die Ausscheidung vorhanden sein. Diese haben wir in der Regulation der Atmung zu suchen. Mit zunehmender Feuchtigkeit sieht man bei hohen Temperaturen die Atmungsfrequenz zunehmen, und zwar so sehr, dafs man Bedenken tragen mufs, sehr hohe Temperaturen lange Zeit einwirken zu lassen. Die mit der erhöhten Atemarbeit verbundene Mehrzers. an Nahrungsstoffen drückt sich genügend in der Zunahme der Gesamtwärmeproduktion aus. (AH. **16**. 101—4. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

N. P. Schierbeck, *Eine Methode zur Bestimmung der Ventilation durch eine Kleidung.* In hygienischer Beziehung soll die Kleidung aufser genügender Wärme auch gute Ventilation gewähren. Die „Kleiderluft“ ist die zwischen der Haut und der ersten Schicht der Kleidung befindliche Luftschicht. Unterss. der Kleiderluft

haben ergeben, daſs dieselbe bedeutend reicher an CO_2 ist, als die das Individuum umgebende Luft; so erreicht erstere oft bis 0,098%, oder 0,060 ccm mehr pro 100 ccm als in der letzteren vorhanden ist. Die Luftproben zur Unters. der Kleiderluft sowohl, als der atmosphärischen Luft wurden mittels der vier kleinen Pumpen an VOIT's kleinem Respirationsapparat herausgenommen, und die CO_2 wurde, wie dort, nach PETTENKOFER's Verf. bestimmt. Ein Gummischlauch, der zwischen dem Halsbund und der Haut bis nach der Stelle der Kleidung geführt war, deren Luft man untersuchen wollte, war mit einer der kleinen Pumpen in Verb. gesetzt. Beim Heben des Kolbens wird eine Probe Luft aus der Kleidung in die Pumpe aufgesaugt, bei dessen Senken erst durch eine Flasche mit feuchtem Bimsstein geleitet, um völlig mit Wasserdampf gesättigt zu werden, dann durch die Barytröhren und schlieſslich durch eine Gasuhr zur Messung des Volums geführt. Die VOIT'schen Quecksilberventile regulieren den Lauf des Luftstromes. Zu jeder der anderen drei Pumpen führt ebenfalls ein Gummischlauch; der eine endigt frei in der Zimmerluft unmittelbar vor der Versuchsperson, die beiden anderen irgendwo unter der Kleidung. 1000 ccm Luft wurden in der Stunde entnommen.

Die in der Kleiderluft befindliche Kohlensäure muſs, so weit diese den CO_2-Gehalt der Luft überschreitet, von der Haut allein herrühren. Am gröſsten ist der CO_2-Gehalt der Kleiderluft vorn an der Brust und am Abdomen, geringer am Bein oder am Rücken und am kleinsten stets am Arme. Verhütet man die Ventilation durch die Kleidung, so findet man an der Brust weniger, am Rücken mehr CO_2; daher muſs auch der verschiedene CO_2-Gehalt der verschiedenen Abschnitte der Kleidung wenigstens zum wesentlichen Teil von den verschiedenen Ventilationsbedingungen herrühren. Der CO_2-Gehalt der Kleiderluft ist ferner abhängig von der Art der Kleidung. Vf. bestimmte die *CO_2-Ausscheidung der Haut* u. ihre Abhängigkeit von der Temperatur durch eine eingehend geschilderte Methode. Die CO_2-Ausscheidung bei 30—33° C. unter vollständiger Ruhe ist ziemlich dieselbe, nämlich 35—40 mg pro Stunde. Steigt die Temperatur dagegen höher als 33°, so fängt die CO_2-Ausscheidung plötzlich stark zu steigen an, so daſs sie bei 34° bereits doppelt so groſs ist. Sie fährt nun bei Erhöhung der Temperatur zu steigen fort, jedoch nicht in demselben Verhältnisse, so daſs sie erst bei 38,5° den dreifachen Wert erreicht. Bei 33° fand sich die Haut stets ohne Schweiſsperlen, bei höherer Temperatur aber stets mit Schweiſs bedeckt, wobei die Versuchsperson eine unangenehme Wärmeempfindung im Kasten empfand.

Diejenige Menge CO_2, welche innerhalb 24 Stdn. durch die Haut ausgeschieden wird (bei 32° und in Ruhe), kann auf 8 g angesetzt werden; hierbei ist es gleichgültig, ob die Haut bekleidet ist oder nicht. Die *Wasserausscheidung der Haut* wächst zwischen 30—39° C. so ziemlich proportional an; sie ist pro Tag auf wenigstens 1500 g zu veranschlagen. Unter Verhältnissen also, die die CO_2-Abgabe der Haut unverändert lassen, besitzt man an der Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Kleiderluft in verschiedenen Kleidungen ein Mittel zum Vergleichen der Ventilation durch dieselbe. Ist die in einer Stunde durch den bekleideten Teil der Haut ausgeschiedene $CO_2 = A$, und gleichzeitig die durchschnittliche Vermehrung der CO_2 in der Kleiderluft an Rücken, Brust, Arm und Bein über den Gehalt der atmosphärischen Luft hinaus a-Prozente, so muſs die Menge atmosphärischer Luft, womit A durch die Ventilation durch die Kleidung vermischt wurde, $V = \frac{100\,A}{a}$ sein. V ist also die atmosphärische Luftmenge, die in einer Stunde die Kleidung durchströmte. Bei gewöhnlicher Sommerkleidung und wollenem Hemde war $V = 935$ l, mit leinenem Hemde $V = 634$ l und mit Sommerpaletot $V = 526$ l. Überschreitet der CO_2-Gehalt der Kleiderluft eine gewisse Grenze, so stellt sich eine unangenehme Empfin-

dung ein, u. eine solche Kleidung muſs als ungenügend ventiliert bezeichnet werden; diese Grenze ist 0,08% CO_2. (AH. **16**. 203—37. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Camillo Terni, *Der Nieske'sche Carbonnatronofen.* Vf. hat einen Ofen aus der Fabrik ALWIN NIESKE in Dresden für seine Unters. verwendet, der als Carbonnatronofen No. 00—1—2 bekannt ist. Er ist dabei zu den nämlichen Resultaten gelangt, wie seiner Zeit PETRI (**89**. I. 815) und der Unterzeichnete (**90**. I. 128). Er fand, daſs die Zimmerluft, in der der Ofen geheizt wurde, stets CO-haltig war. Die Menge an CO in ‰ cbm Luft während 8-stünd. Versuchsdauer betrug 7,63 ccm. Der Ofen wirkt, nach Vf., wie eine Giftpfanne und wird sehr gefährlich, wenn er zum Heizen geschlossener, zum Wohnen bestimmter Räume verwendet wird. (AH. **16**. 196—202. Hyg. Inst. Pisa.) PROSKAUER.

Oscar C. S. Carter, *Artesische Brunnen zur Wasserversorgung von Philadelphia.* Artesische Brunnen können nicht den Gesamtbedarf an W. einer Stadt von der Gröſse Philadelphias decken, aber zur Aushilfe für regenarme Jahre ist deren Anlage zu empfehlen. (PFr. 1893. Januar. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Percy Frankland, *Reinigung des Wassers durch Sedimentierung.* Durch die Verss. von BABES (**92**. II. 619), W. durch Alaun zu reinigen, veranlaſst, teilt Vf. seine Verss. mit anderen Sedimentierungsverff. mit. Eisenschwamm (BISCHOF) erniedrigte bei 15 Minuten langem Schütteln den Keimgehalt des W. nach Sedimentieren um 90%, Kreide um 97%, Tierkohle um 99%, Holzkohle um 96%, Koks ergab ein keimfreies W. Der Koks wirkte indessen nicht gleichmäſsig; häufig erfuhr das mit ihm behandelte W. sogar eine bedeutende Zunahme an Bakterien. Erdbodenextrakt gab nach 15 Minuten langem Schütteln bei 26-stünd. Sedimentierung eine Vermehrung der Keime, nach 5-stünd. Sedimentierung aber eine Reduktion derselben um 96%.

Die Reinigung des W. nach CLARK'scher Methode mit Kalk. Es wurde zu Londoner Leitungswasser so viel Kalkwasser hinzugesetzt, daſs 11,6 Teile gel. $CaCO_3$ gefällt wurden; dann wurde kräftig geschüttelt u. 18 Stdn. sedimentiert. Es nahm der Keimgehalt um 51% ab. Ein im Groſsen (Betriebsmaſsstabe) angestellter Vers. lieferte eine Reduktion um 99%. Ein zweiter Vers. mit einem Brunnenwasser wurde in der Weise ausgeführt, daſs dasselbe, mit der berechneten Menge Kalkwasser und Natronlauge behandelt, aufwärts in einem schiefen eisernen Turm, der mit schiefen Lamellen versehen (System GAILLET u. HUET) war, getrieben wurde, so daſs es einen Schlängelweg zu machen hatte. Das $CaCO_3$ setzt sich unterwegs ab; am oberen Teil des Turmes tritt das geklärte W. aus. Hierbei verminderten sich die Keime um 98%.

Das W. aus der Themse und Lea für die Londoner Leitung wird vor der Filtration möglichst lange in flachen Reservoirs einer Sedimentierung unterworfen. Hier findet eine sehr bedeutende Abnahme der Keime durch Sedimentieren statt. Vf. betrachtet es daher als eine hygienische Forderung, zu filtrierendes Oberflächenwasser vor der Filtration längere Zeit sedimentieren zu lassen. (CBk. **13**. 122—25. 8/2. [Nov. 1892.] Dundee.) PROSKAUER.

W. Beyerinck, *Kefir.* Die Kefir- oder Kyppoekörner enthalten ein Milchsäureferment, Bacillus Caucasicus, und eine Hefe, welche Vf. Sacch. Kefir nennt. Der Bacillus bildet bei weitem die Hauptmasse, während die Hefe sich fast ausschlieſslich an der Oberfläche der untersuchten Körner befand. Im Querschnitt unterscheidet man eine Rindenschicht und ein Mark ziemlich scharf von einander abgegrenzt. Im Mark liegen die Stäbchen ordnungslos durch einander, in der Rinde aber sitzen sie alle der Oberfläche senkrecht auf. In Höhlungen der Körner bildet das Ferment zahlreiche Zooglöen.

Der *Sacch. Kefir* läſst sich auf schwach saurer Milchgelatine leicht kultivieren, bildet keine Askosporen und zers. den Milchzucker in A. und CO_2. Diese Fähigkeit

wird durch ein Enzym bewirkt, welches Laktose in Glykose und Galaktose spaltet; das Enzym invertiert auch Rohrzucker, aber nicht Stärke. Vf. nennt es *Laktase*. — Der *Bacillus Caucasicus* gedeiht auf neutraler oder schwach saurer Milchgelatine; die Kolonien entwickeln sich aber sehr langsam. Der Bacillus verwandelt Milchzucker bei Anwesenheit und Fehlen des Sauerstoffes in Milchsäure. Eine gleiche Umwandlung erleiden die anderen Zuckerarten. Man hat es bei den Kefirmikroben mit einer Symbiose zwischen Hefe und Spaltpilzen zu thun, welche eine „Fäulnis" der Milch ausschliefst und die Bildung von Essigsäure beeinträchtigt; da letztere dem Hefewachstum schädlich ist, wogegen die Milchsäure dieses begünstigt, so entwickeln sich die Hefen sehr schnell. Ähnliche Verhältnisse findet man bei der Käsereifung, im Brotteig u. im Darminhalte der Säuglinge. Auch kann man die Beobachtung machen, dafs die Kolonien des Bac. Caucasicus viel schneller wachsen, wenn Hefekolonien in der Nähe sind. (Arch. néerland. sc. exact. et nat. [1.] **23**. 428; VNa. **7**. 300—302.)

PROSKAUER.

Brieger und **Ehrlich**, *Beiträge zur Kenntnis der Milch immunisierter Tiere.* Nachdem EHRLICH (**92**. I. 998; II. 52) gefunden hatte, dafs die Immunität durch Säugung von der Mutter auf das Kind übertragen wird, haben die Vff. die biologische Bedeutung der Milch immunisierter Tiere näher studiert. Die Verss. wurden mit Tetanus begonnen und an Ziegen ausgeführt; eine vollvirulente Kultur des ersteren vermag in einer Menge von 0,25 ccm den Tod der Tiere binnen weniger Tage herbeizuführen. Die Milch der immunisierten Ziege enthielt schon nach 41 Tagen Antikörper in beträchtlicher Menge. Nachdem Vff. über den Verlauf der Immunisierung Unterss. angestellt hatten, teilen sie (was chemisches Interesse hat) ihre Verss., die Antikörper in der Milch zu konzentrieren, mit. Die nach Abscheidung des Caseïns erhaltene Molke besitzt die ursprüngliche Schutzkraft, wie die Milch; durch Eindampfen jener Molke wird die Wirkungskraft entsprechend erhöht. Da man leicht durch den Tierversuch entscheiden kann, wieviel Antikörper in die Fällung u. wieviel in die Molke übergegangen sind, wurde eine gröfsere Anzahl von Fällungsmitteln, wie Essigsäure, Tannin, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure und Chlornatrium oder Kaliumferrocyanid, A., der die unbefriedigendsten Resultate ergab, Metallsalze, untersucht und schliefslich in dem auch sonst so bewährten Ammoniumsulfat das am meisten geeignete Fällungsmittel gefunden. Aufser diesem war noch das $MgSO_4$ besonders brauchbar, weniger geeignet hingegen das Na_2SO_4. Die Antikörper werden mit dem ersten Teil der Fällung, die durch 27—30% $(NH_4)_2SO_4$ erreicht wird, niedergeschlagen, während das noch Eiweifs enthaltende Filtrat nur unbedeutende Reste dieses Antikörpers aufwies. Der zuerst mit $(NH_4)_2SO_4$ erhaltene Nd. wurde in W. gel., im strömenden W. dialysiert, dann filtriert und schliefslich in flachen Schalen bei 35° C. im Vakuum eingedunstet. Ein Liter Milch ergab alsdann ca. 1 g einer gelblich weifsen, transparenten Substanz, die 14% $(NH_4)_2SO_4$ enthielt, sauer reagierte, ll. in W. und sll. in Natronlauge oder Soda war. Das trockne Pulver büfst bei höheren Temperaturen seine Wirksamkeit ein. Diese pulverförmige Substanz wirkte 400—600mal so stark, als die Milch.

Vff. haben noch weitere Konzentrationen des Antikörpers versucht u. zur zweiten Reinigung besonders $MgSO_4$ erprobt gefunden. Nach vorstehenden Prinzipien gelingt es auch, aus dem Blutserum wirksame Stoffe auszufällen. Jedoch liefert dieses Verf. beim Blute, wahrscheinlich durch Mitfällung anderer Eiweifsstoffe, bei weitem nicht die Konzentration, wie Vff. sie bei der Milch erreicht haben. (ZH. **13**. 336—46. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Schaffer, *Über Ziegenmilch und den Nachweis derselben in der Kuhmilch.* Für die Bereitung des Emmenthaler Käses ist die Beimischung von Ziegenmilch zur Kuhmilch von Nachteil, da dann Käse von anderer Konsistenz und anderem Geschmack,

als bei Verwendung reiner Kuhmilch, erhalten wird. Die bisher vorgeschlagenen Methoden, diesen Zusatz festzustellen, sind unsichere; auch sind die Schwankungen in der Zus. der Ziegenmilch derartige, daſs sich auf die verschiedenartige Zus. einer Mischung von Kuh- u. Ziegenmilch keine Methode gründen lieſs. Vf. fand in einer groſsen Anzahl von Analysen der Milch einzelner Ziegen folgende Grenzzahlen: W. 86,74—90,46%, Fett 2,14—4,72%, Milchzucker 2,07—4,77%, Albuminate (Caseïn und Albumin) 2,30—4,38%, Asche 0,51—0,93%.

Um Anhaltspunkte für die Entdeckung einer Beimischung von Ziegenmilch zur Kuhmilch zu gewinnen, wurde das Fett der Ziegenmilch genauer untersucht. *Ziegenbutter*, die selbst bereitet war, enthielt: W. 11,23%, Fett 87,38%, fettfreie Trockensubstanz (Milchzucker, Albuminate, Salze) 1,39%.

Das reine Butterfett hatte eine D^{100}. 0,8668, (Kuhbutter 0,867), F. 30° C., (Kuhbutter 31—31,5°), ferner: Verseifungszahl nach KÖTTSTORFER 226°, Kuhbutter 227°, REICHERT-MEISSL'sche Zahl (5 g) 24, Kuhbutter 28, Refraktion nach AMAGAT und JEAN 31,5°, Kuhbutter 28—29°.

Es ist also zwischen dem Fett der Kuh- und demjenigen der Ziegenmilch nur ein sehr geringer Unterschied. Die meisten und brauchbarsten Anhaltspunkte bietet, auſser der Geruchs- und Geschmacksprobe, das fast gänzliche Fehlen eines Farbstoffes (Farbe des Ätherauszuges) im Fette der Ziegenbutter, besonders wenn das Fett vorher alkal. gemacht worden ist. Den Nachweis des Farbstoffes kann man mit der SOXHLET'schen Kalilauge für die aräometrische Fettbestimmung führen. Die äther. Lsg. des Ziegenfettes hat kaum einen Stich ins Gelbliche, während Kuhbutter, zumal im Sommer, deutlich gelb ist und eine tiefgelbe äth. Lsg. giebt. (SchwW. **31**. 58—60. 17/2. Bern.) PROSKAUER.

Carlo Besana, *Schafmilch und die Käsebereitung aus Schafmilch.* Vf. macht Mitteilungen über die Zus. der Schafmilch, der Schafbutter, sowie über die Zus. der aus der Schafmilch gewonnenen Käse. (Staz. **23**. 572—630. Dez. 1892.) SACHSSE.

Fr. Nothwang, *Der Salpetergehalt verschiedener Fleischwaren und der Pökelprozeſs.* Analysen von mit Salzlsgg. konservierter Fleischwaren ergaben folgende Resultate:

	Wasser	Trockensubstanz	KNO_3	NaCl
Gekochter Schinken . . .	60,29	39,71	0,142	3,23%
Gekochter Schinken . . .	65,56	34,44	Spur	1,85 „
Gekochter Schinken . . .	52,29	47,71	0,062	5,35 „
Gekochter Schinken . . .	64,61	35,39	Spur	2,24 „
Schlackwurst	49,69	50,31	Spur	2,77 „
Kasseler Rippespeer . . .	52,58	47,42	Spur	8,70 „
Roher Schinken	61,89	38,11	0,197	5,86 „
Mecklenburger Landschinken	59,70	40,30	0,328	4,15 „
Corned beef	57,32	42,68	0,082	2,04 „

Eigene angestellte Pökelverss. ergaben, daſs das Eindringen von Kochsalz in das Fleisch in erheblichem Maſse von der verwendeten Konzentration an NaCl abhängig ist. Das Verf. des Pökelns unter Druck scheint weit wirksamer zu sein, als das gewöhnliche Verf. Das Fleisch übt beim Liegen in der Lake Reduktionswirkungen aus, woraus sich wohl auch die Abnahme im Salpetergehalt erklärt. Alsdann schildert Vf. seine Verss. über das Eindringen der Pökelsalze in das Fleisch.

Das Pökeln in der Lake bringt einen weiteren gröſseren Verlust an Bestandteilen mit sich, wie das Einlegen in Salz. In den ersten beiden Wochen ist das Maximum

der Stoffentziehung schon erreicht, wie auch die NaCl-Aufnahme und Wasserabgabe in dieser Zeit bereits eine sehr beträchtliche zu sein pflegt. Von dem Eiweifs wurden 2,14%, von der Phosphorsäure 50,1% in Lake verloren, während das in Salz gelegene Fleisch nur 1,3% Eiweifs, bis zu 39% des Extraktstickstoffes u. 33% der Phosphorsäure abgegeben hatte. Die Entziehung an P_2O_5 u. namentlichen an Extraktivstoffen ist so gewaltig, dafs man in der That Pökelfleisch als ein minderwertiges Produkt bezeichnen mufs. Bei den mannigfachen Ungleichheiten des Pökelprozesses kann man auf eine einigermafsen konstante Zus. des Pökelfleisches nicht rechnen. (AH. **16**. 122 bis 150. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Bernhard Fischer, A. Sartori, G. Runschke und **F. Butter**, *Fälschungen in Deutschland.* (Schlufs v. S. 398.) *Gewürze.* Pfeffer war mit Sago, Mehl und Stärke verfälscht. — *Honig.* Bei der Prüfung des HÄNLE'schen Verfs. der Polarisation nach vorgängiger Dialyse gelangten Vff. zu demselben Ergebnis wie E. DIETERICH. Ein abschliefsendes Urteil über die Methode wollen Vff. erst nach Wiederholung der Verss. nach den neuen genauen Vorschriften HÄNLE's abgeben. — *Milch* zeigte die üblichen Verfälschungen. — *Schweineschmalz* erwies sich nur selten mit Baumwollsamenöl gemischt. — *Bienenwachs.* Der Vergleich der Methoden von v. HÜBL u. BENEDIKT lehrte, dafs ersteres Verf. ebenso zuverlässig wie letzteres arbeitet u. dabei einfacher ist. — *Petroleum.* „Kaiseröl" entflammte unter 10° und enthielt 29,5% unter 88° sd. Anteile. (RFa. **6**. 93—95. Breslau. Städt. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

C. Masson, *Fälschungen in Belgien. Wollstaub* war mit $(NH_4)_2SO_4$ verfälscht, *Butter* mit fremden Fetten. Vf. weist noch auf die unzutreffende Bezeichnung der Mischfuttermittel des Handels hin, die oft gar keine Kraftfuttermittel sind. (RFa. 6. 96—97. Gembloux.) HEFELMANN.

Fälschungen *in England.* Ein *Kakao*, welcher 40% Stärke und Zucker enthielt, war allgemein als arrowroot- u. zuckerhaltiger Kakao deklariert worden. Das Gericht verurteilte den Verkäufer, weil die Deklaration ungenügend sei. (RFa. **6**. 95.) HEFELM.

E. Kämmerer, Gregor Schmidt und **A. Löffler**, *Fälschungen in Österreich-Ungarn. Kognak und Branntwein;* zweimal wurden reine Artefrakte beobachtet. Verd. mit W. sehen die Vff. unter Umständen nicht als Fälschung an. — *Milch* zeigte befriedigende Beschaffenheit. — *Himbeersaft, Zuckerwaren, Gebäck* waren mit Teerfarbstoffen gefärbt. — In *Mehlen* fand man häufig viel Unkrautsamen. — *Gewürze* enthielten viel fremde Beimengungen, zumal Safran. — *Kaffeesurrogate* waren gröfstenteils zu beanstanden; eine Probe war mit Anilingrün gefärbt. „Goldkaffee" in Bohnen bestand aus Stärke, Brot und Kleie, enthielt aber keinen Kaffee. — *Thee* war sehr häufig verfälscht. — *Butter* bestand teils ganz aus Margarine, teils enthielt sie grofse Mengen davon. — *Citronensäure* zeigte oft Pb-Gehalt. — In *Hefe* wurde stets Stärke gefunden. — *Backpulver* erwiesen sich als Gemenge aus Phosphaten und Boraten. (RFa. **6**. 96. Wien. Städt. Lab.) HEFELMANN.

Murga, *Fälschungen in Spanien. Olivenöl* war mit Baumwollsamenöl u. Leinöl verfälscht. — *Mineralwasser* enthielt Pb. — *Branntwein* zeigte zu hohen Fuselölgehalt, *Alkohole* zu viele Verunreinigungen. — *Rohrzucker* war mit Glykose verfälscht. — *Kaffee.* Künstliche Kaffeebohnen werden aus Getreide in 3 Fabriken in Sevilla hergestellt. — *Milch*, wie üblich verfälscht. Eine Probe enthielt über 90% W. — *Butter* zeigte selten Zusätze fremder Fette. — *Honig* war in einzelnen Fällen zu beanstanden. (RFa. **6**. 97—98. Sevilla. Med.-Chem. Lab.) HEFELMANN.

S. W. Abbot, *Fälschungen in den vereinigten Staaten.* Als gefälscht wurden beanstandet: *Butter, Milch, Essig, Gewürze, Honig, Melasse, Kaffee, Drogen, Olivenöl, Platanenzucker, Sirup, Weinstein.* (RFa. **6**. 99. Boston.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Frankreich.* Der Umfang der *Milchfälschung* in Troyes und Umgegend wird geschildert und strenge polizeiliche Überwachung des Milchverkehrs gefordert. Insbesondere weist man auf die Streckung der Milch durch verseuchtes Seinewasser hin. (RFa. **6**. 99—100.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos, *Fälschungen in Holland. Künstliche Färbung der Konserven durch Kupfersalze.* Drei französische *Erbsenkonserven* enthielten pro Kilogramm 65—26—63,5 mg Cu, drei holländische waren frei davon. Vf. wendet sich mit aller Entschiedenheit gegen die Zulassung der Cu-Salze zum Färben der Konserven und stimmt einem diesbezüglichen Gutachten der spanischen Sanitätskommission bei. (RFa. **6**. 100—1. Amsterdam.) HEFELMANN.

L. Schmelck, *Fälschungen in Norwegen. Brot* enthielt 0,003% Cu, Zn und Spuren As. — *Butter* zeigte Margarinezusatz. — *Erbsenkonserven* ergaben 0,016% Zn. — *Konservierungsmittel:* als solches wurde Na_2SO_3 angewendet. — In *Farbstoffen* fand man oft As. — *Fleischextrakt* enthielt pathogene Bakterien. — *Olivenöl* war mit Baumwollsamenöl und Mineralöl verfälscht. — *Fruchtsäfte* enthielten Cu, Zn, Eosin, Benzoësäure. — *Eingemachte Früchte* waren salicylsäurehaltig. — *Haarfärbemittel* enthielten Pb-Acetat. — *Künstliche Kaffeebohnen* wurden beobachtet. — *Mehle* waren mit fremden Mehlen verfälscht. — *Petroleum* entflammte unter 22°. — *Kinderspielwaren* enthielten As, ebenso auch *Buntpapiere.* — *Milch,* wie üblich gefälscht. — Ein *Brot* enthielt 5% ZnO und Spuren As. — Die *Milch* zeigte durchschnittlich in den Jahren 1890, 1889 und 1884 Trockensubstanz: 12,35%—12,35%—12,01%; Fett: 3,17%—3,28%—3,20%. — *Konserven in Weifsblechbüchsen,* deren Verzinnung 1,5—2% Pb, und deren Lot 50—60% Pb enthielt, wiesen nur geringe Spuren l. Sn-Salze, nie gel. Pb auf. — As fand sich nur in englischen Teerfarbstoffen, bezw. gefärbten Stoffen. (RFa. **6**. 101—3. Christiania.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Inostranzeff, *Primäre Lagerstätte des Platins im Ural.* Die Lagerstätte findet sich in der Umgegend der berühmten platinhaltigen Alluvionen von Nischny-Taguilsk am Westabhange des Urals in dem Quellgebiete der Flüsse Visim, Martiane u. Tchaouj. Da alle diese Flüsse an den Abhängen des Berges Solovieff entspringen, so hatte man Ursache, dort die erste Lagerstätte des Platins zu suchen. Zufällig hat man im vorigen Sommer in dem Gestein des Solovieffs einen Einschluſs von 0,35 m Durchmesser entdeckt, der aus Chromeisenstein, Serpentin u. etwas Dolomit besteht und mit der Lupe sichtbare Körnchen von Platin eingesprengt enthält. Die chemische Analyse des Gesteins, das keine sichtbaren Platinkörnchen enthielt, ergab ebenfalls einen Platingehalt von 0,0107%. Das Platin ist darin in Gestalt mikroskopischer Teilchen vorhanden. Die mikroskopische Unters. der Gesteine des Berges Solovieff zeigte, daſs dieselben aus eckigen Körnchen von Olivin bestehen, die durch einen hellgrünen Serpentin cementiert sind und zahlreiche Körnchen von Chromeisen eingesprengt enthalten. Das Gestein kann daher als *Dunit* bezeichnet werden. (Cr. **116**. 155—56. [23/1.*].) SACHSSE.

Daubrée, *Bemerkungen zu dem Vorstehenden.* Vf. weist darauf hin, daſs er bereits 1875 (**75**. 230) in einem peridotitischen Gesteine von Nischny-Taguilsk Einsprenglinge von Platin gefunden habe. (Cr. **116**. 156. [23/1.*].) SACHSSE.

H. J. Buisman und **A. R. Van Linge,** *Beitrag zur Kenntnis der Floridaphosphate.* Vier Proben wurden untersucht: 1. ist weich, weiſs, nicht erhitzt, 2. hart,

weifs, erhitzt, 3. hart, bräunlich, marmoriert, erhitzt, ebenso wie 4., nicht erhitzt. Die Zus. ist:

	W.	CO_2	$Ca_3(PO_4)_2$ (aus P_2O_5 berechn.)	$(FeAl)_2O_3$	F
1.	0,77	1,36	70,92	2,60	3,29
2.	0,76	1,67	79,98	2,65	3,40
3.	0,63	2,20	76,37	2,70	3,40
4.	1,10	2,51	77,64	1,70	3,16

Die Phosphate enthielten nur Spuren von Chlor; alle Proben enthielten *Jod*; eine Probe 0,058%. Auch *Brom* wurde spurenweise in einem Phosphat nachgewiesen. Die Phosphate sind frei von Stickstoff, und dies spricht für ihren rein mineralischen Ursprung. (RPB. **9**. 286—89. Delft.) BODLÄNDER.

B. Kosmann, *Übersicht über die Mineralien des Staſsfurter Steinsalz- und Kaliumsalzlagers.* Der Vf. giebt in MUSPRATT's techn. Chemie eine Zusammenstellung der folgenden Staſsfurter Salze nebst ihren Formeln, prozentischer Zus. u. D.; Anhydrit, Glauberit, Kaliumnatriumsulfat (Aphtalos), Krugit, Polyhalit, Syngenit, Gips, Langbeinit, Kieserit, Astrakanit, Kainit, Schönit, Reichardtit, Steinsalz, Sylvin, Sylvinit (NaCl.KCl), Hartsalz (NaCl, KCl, $MgSO_4.H_2O$), Douglasit, Carnallit, Tachydrit, Bischofit, Boracit, Eisenstaſsfurtit, Ascharit, Kaliborit, Hydroboracit, Pinnoit. (BHZ. **52**. 39. 3/2.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Darstellung von Kohlenstoff unter starkem Drucke.* Sättigt man Eisen mit Kohlenstoff bei einer zwischen 1100—3000° liegenden Temperatur, so erhält man beim Erkalten je nach der Temperatur verschiedene Resultate. Bei 1100 bis 1200° entsteht ein Gemisch von amorpher Kohle und Graphit, bei 3000° entsteht nur Graphit in sehr schönen Krystallen. Zwischen 1100—3000° verhält sich schm. Gufseisen wie eine Fl., die in dem Mafse mehr C löst, als die Temperatur steigt. Läfst man aber starken Druck einwirken, so werden die Krystallisationsbedingungen vollständig geändert. Um diesen Druck zu erhalten, benutzt Vf. die Volumvermehrung, die das geschmolzene Eisen im Augenblicke der Erstarrung erfährt. V. begann die Unters. damit, dafs er durch Eintauchen in W. eine Masse geschmolz. Gufseisen, das auf 2000—3000° erhitzt war, plötzlich abkühlte. Zum besseren Gelingen des Vers. kann man aber auch das Gufseisen mit einem Mantel von weichem Eisen umgeben, indem man in folgender Weise verfährt. Zuckerkohle (die sich beson. eignet als Holzkohle) wird in einem mit einer Schraube verschlossenen Cylinder aus weichem Eisen stark komprimiert. Man schmilzt in dem elektrischen Ofen 150 bis 200 g weiches Eisen, was in einigen Minuten geschehen ist, und führt dann den Cylinder mit dem Kohlenstoff rasch in das flüssige Bad ein. Der Tiegel wird sogleich aus dem Ofen herausgenommen und in W. abgekühlt. Man bewirkt so die rasche Bildung einer Schicht von festem Eisen, und wenn diese Schicht dunkelrotglühend ist, nimmt man alles aus dem W. heraus und läfst die weitere Abkühlung sich an der Luft vollziehen.

Die Metallmasse wird nun mit sd. HCl behandelt, bis diese nichts mehr auflöst. Es bleiben dann drei Arten von C zurück: Graphit in kleiner Menge, wenn die Abkühlung plötzlich gewesen ist, ein Kohlenstoff von kastanienbrauner Farbe in dünnen, gedrehten Streifen, die einen starken Druck ausgehalten zu haben scheinen, endlich hat sich eine geringe Menge eines sehr dichten Kohlenstoffs gebildet, die man durch Behandlung mit Königswasser, mit sd. Schwefelsäure u. Fluorwasserstoff, mit Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure chemisch, und durch Behandlung mit spezifisch schweren Fll. auf physikalischem Wege von den weniger widerstandsfähigen und spezifisch leichteren Kohlenstoffarten getrennt wird. Man erhält so eine gering

Menge von sehr kleinen Bruchstücken, schwerer als Bromoform, die Rubin ritzen u. bei 1000° im Sauerstoff verschwinden.

Diese Bruchstücke sind teils schwarz, teils durchsichtig. Die ersten haben eine rauhe Oberfläche, grauschwarze Farbe, ähnlich der von gewissen Carbonados, sie ritzen Rubin, ihr D. liegt zwischen 3 und 3,5, einige von tiefschwärzerer Färbung zeigen krumme Flächen. Die durchsichtigen Bruchstücke scheinen in dünne Stückchen zerbrochen zu sein, haben Fettglanz u. zeigen auf ihrer Oberfläche parallele Streifen und manchmal dreieckige Eindrücke, meist sind sie von einer Schicht schwarzen Kohlenstoffs umgeben. Beim Verbrennen der durchsichtigen Fragmente bleibt eine schwach ockergelbe Asche zurück, die meist noch die Form des kleinen Krystalls zeigt, und die das Aussehen der Asche hat, die nach dem Verbrennen unreiner Diamanten zurückbleibt. Dasselbe Resultat kann man, wenn auch schwieriger, haben, wenn man mit Zuckerkohle gesättigtes und vorher auf 2000° erhitztes Eisen möglichst rasch im Leuchtgasstrome erkalten läßt. Die kleinen Krystalle, die man erhält, sind nicht zahlreich, ähneln aber um so mehr den kleinen Bruchstücken von durchsichtigem Diamant, die man in der blauen Erde vom Cap findet.

Auch das Silber vergrößert sein Volum beim Erstarren. Bei dem F. nimmt Silber nur Spuren von C auf, wenn man aber dasselbe im elektrischen Ofen mit etwas Kohle bis zum vollständigen Sieden erhitzt, so wird etwas Kohlenstoff aufgelöst. Bei raschem Abkühlen in W. entsteht ein Regulus, der noch flüssiges Metall einschließt, das beim Abkühlen einem starken Drucke unterworfen sein muß. Man löst das Metall in Salpetersäure und behandelt den Rückstand wie oben. Die Ausbeute an Carbonados ist etwas größer, dieselben sind körnig oder erscheinen in punktierten Platten oder in Massen von muscheligem Bruch, wenig glänzend, D. 2,5—3,5. (Cr. **116**. 218—24. [6/2.*].) SACHSSE.

C. Friedel, *Darstellung des Diamanten.* Nachdem das Vorkommen von Diamant in dem Meteoreisen von Cañon Diablo (vgl. S. 227) festgestellt war, lagen Verss. zur künstlichen Herstellung des Diamanten, unter Nachahmung ähnlicher Verhältnisse, wie sie im Meteoreisen vorhanden waren, nahe. Als am meisten beteiligt bei der Entstehung des Diamanten im Meteoreisen schien dem Vf. das Eisen und der Schwefel, um so mehr als der Kohlenstoff im Meteoreisen Knöllchen von Troilit begleitet, in denen er lokalisiert erscheint. Vf. ließ daher Schwefelkohlenstoff auf Eisen unter Druck einwirken, indem er denselben in einem kleinen Stahlblock einschloß und dann auf Rotglut erhitzte. In allen Fällen wurde hierbei der Schwefelkohlenstoff zersetzt, indem er die Höhlung des Blocks mit amorphem C auskleidete, während der Schwefel sich in dem Metalle verteilte. Vf. ließ alsdann Schwefel auf kohlenstoffreiche Eisenspäne im geschlossenen Rohre bei 400—500° einwirken und erhielt dabei ein schwarzes Pulver, das Korund ritzte. Vf. teilt diese Resultate mit, um sich das Recht zur Fortsetzung seiner Verss. zu wahren. (Cr. **116**. 224—26. [6/2.*].) SACHSSE.

Berthelot, *Darstellung von Diamanten.* Vf. hat Verss. gemacht, Kohlenstoff in Phosphoreisen aufzulösen, das durch Reduktion von Eisenphosphat erhalten wurde. Man erhält dabei ebenfalls Kohlenstoff in einem besonderen Zustande, der indes Korund nicht oder wenigstens nicht deutlich ritzt. Vf. giebt indes die Fortsetzung dieser Versuche angesichts der MOISSAN'schen Resultate auf. (Cr. **116**. 226. [6/2.].) SACHSSE.

Henri Moissan, *Der Meteorit vom Cañon Diablo* (vgl. S. 227). Unter den verschiedenen Bruchstücken dieses Meteoriten, die zur Prüfung gelangten, befand sich eins, welches an einer Stelle Stahl ritzte. Um diese Substanz zu isolieren, wurde das Bruchstück mit Säuren behandelt, wobei isoliert werden konnten: 1. ein sehr leichter, fein verteilter Kohlenstoff, als unfühlbares Pulver. 2. Ein Kohlenstoff in

sehr dünnen, bandförmigen Streifen von kastanienbrauner Farbe und eigentümlich Aussehen, wie es auch Vf. bei seinen Verss. mit plötzlich abgekühltem Eisen beobachtet hat. 3. Ein dichter Kohlenstoff in abgerundeten Bruchstücken, vermischt mit kleinen Stückchen von Phosphoreisen und Nickel. Diese Gemengteile wurden durch Behandlung mit sd. Schwefelsäure, K-Chlorat etc. entfernt, wobei zwei Bruchstücke von gelber Farbe, Fettglanz und rauher Oberfläche zurückblieben, die in Methylenjodid untersanken und Rubin ritzten. Das eine Bruchstück wurde im Sauerstoff verbrannt und hinterliefs eine Asche, die noch die Formen des Bruchstückes zeigte und ockergelbe Farbe hatte. Das gröfsere Bruchstück, Diamant, wie es Vf. nennt, war durchsichtig und hatte eine Länge von 0,7 mm und eine Breite von 0,3 mm.

In einer anderen Probe des Meteoriten fand Vf. neben dem dichten Kohlenstoff mit Eisen- und Nickelphosphiden und Sulfiden vermischt, eine krystallinische Substanz in Dendritenform von grauer Farbe, die bei Behandlung mit HF u. mit Königswasser nicht verschwand, aufserdem wurden einige Fragmente von schwarzem Diamant beobachtet mit einem D. von nahe 3, die sich bei 1000° im Sauerstoffstrome verbrennen liefsen.

Merkwürdig ist auch, wie wenig der Meteorit vom Cañon Diablo homogen ist. Proben, die aus demselben Stücke in 1 cm Entfernung von einander genommen waren, zeigten z. B. die folgende Zus.:

Fe	Ni	SiO_2	Unl.	MgO	CaO	P	S
91,12	3,07	0,05	1,47	Spur	—	0,2	—
95,06	5,07	—	0,06	—	—	—	—

Der Meteorit vom Cañon Diablo enthält also durchsichtige Diamanten, schwarze Diamanten oder Carbonados und einen kastanienbraunen Kohlenstoff von geringer D. In gewissen Proben konnte auch Graphit nachgewisen werden. (Cr. **116**. 289 bis 290. [13/2.*].) SACHSE.

C. Friedel, *Meteoreisen vom Cañon Diablo.* Vf. hat nicht das Glück gehabt wie MOISSAN, Diamanten von gröfseren Dimensionen zu finden, aber er hat auch in dem von ihm isolierten Carbonadopulver eine gewisse Menge von durchsichtigen Körnern beobachtet, die nur Diamanten sein konnten. Vf. hat aufserdem die Gegenwart von *Schreibersit*, *Troilit* und von einem Schwefeleisen erkannt, das wahrscheinlich die Zus. Fe_5S hat. (Cr. **116**. 290—91. [13/2.*].) SACHSE.

Henri Moissan, *Vorkommen von Graphit, Carbonados und mikroskopischen Diamanten in der blauen Erde vom Cap.* Der Diamant findet sich am Cap der guten Hoffnung in der sogen. blauen Erde, einer Serpentinbreccie. Vf. hat nun das Gesteinsmaterial auf chemischem Wege zerstört und im Rückstande das Vorhandensein zahlreicher mikroskopischer Diamanten, schwarzer Diamanten oder Carbonados und endlich von Graphit nachgewiesen. (Cr. **116**. 292—96. [13/2.*].) SACHSE.

H. Pemberton jr. und **Geo P. Tucker**, *Die Lager von natürlichem Glaubersalz bei Laramie, Wyoming.* In einer Höhe von 7000 Fufs in wasserarmer Gegend finden sich im Staate Wyoming zahlreiche als „Lakes" bezeichnete Lager von natürlichem Natriumsulfat. Drei derselben befinden sich bei Laramie; sie enthalten eine untere, 20—30 Fufs mächtige Schicht von grünlicher Farbe, der ein schwarzer Schlamm beigemengt ist, und welche, in wasserfreier Substanz ausgedrückt, 36,00% Na_2SO_4, 1,45% $CaSO_4$, 0,77% $MgCl_2$ und 0,21% NaCl enthält. Darüber bildet sich in der trockenen Jahreszeit eine rein weifse Ausblühung, die, auf wasserfreie Substanz berechnet, 99,73% Na_2SO_4 und 0,26% $MgCl_2$ enthält. Die obere Schicht wird für Verwendung in Glashütten etc. gewonnen und wächst immer wieder schnell nach. Zwei andere in der Nähe von Laramie befindliche Lager enthalten 43,12, resp.

69,55% Na_2SO_4, 41,70, resp. 6,75% $MgSO_4$, 0, resp. 11,24% $CaSO_4$ und 16,15, resp. 10,50% unl. Rückstand. (PFr. 1893. Januar. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

J. H. L. Vogt, *Über die Bildung von Eisenerzlagerstätten.* Enthält eine Inhaltsangabe von des Vfs. Schrift: „Om Dannelse af Jernmalmforekomster, Kristiania 1892", worin die Genesis zweier norwegischer und schwedischer Eisenerzgruppen erläutert wird, die durch magmatische Diffusionskonzentration in basischen Eruptiven oder durch pneumatolytische Prozesse entstanden sind. Angeschlossen ist eine systematisch geordnete Übersicht der norwegischen und schwedischen Erzlagerstätten. (BHZ. **52**. 138—39. 3/2.) BODLÄNDER.

Cl. Nicolas, *Schwefelverbindungen in den Mineralwässern von Barèges.* Zur Bestimmung des Schwefels versetzt Vf. das W. entweder mit einer sauren Lsg. von Kadmiumnitrat und oxydiert dann das gefällte Schwefelkadmium mit Bromwasser, worauf mit Chlorbarium gefällt wird, oder er treibt aus dem Mineralwasser den H_2S durch HCl aus und fängt denselben in Bromwasser auf. Beide Verfahren geben unter sich gleiche Resultate, die aber verschieden sind von den Resultaten, die man bisher nach der Methode DUPASQUIER erhalten hat. Hieraus mufs man auf die Ggw. verschiedener Schwefelverbb. schliefsen. Der ganze Schwefel einer Natriummonosulfidlsg. wird von Manganchlorid gefällt, bei den Schwefelwässern von Barèges wird aber nur ein Teil des Schwefels von Manganchlorid gefällt, was bleibt, wird als Schwefelkadmium gefällt, und beide Mengen zusammen ergeben ebensoviel Schwefel, wie nach den erwähnten Methoden direkt gefunden wird. Namentlich die stärksten Quellen sind am meisten mit dem durch Manganchlorid nicht fällbaren Schwefel beladen. Vf. glaubt, dafs der Schwefel in den Wässern von Barèges zum Teil als Polysulfid vorhanden ist. Auch Hyposulfite finden sich in einigen Quellen sogar in bestimmbarer Menge und vielleicht auch noch andere Glieder der Sauerstoffreihe. Schliefslich giebt Vf. in einer Tabelle die Schwefelgehalte von 23 verschiedenen Quellen. (JPCh. [5.] **27**. 128—32. 1/2.) SACHSSE.

G. H. F. Ulrich, *Über einen zu Makariwa bei Invercargill, Neu-Seeland, gefundenen Meteorstein.* Der ursprünglich wohl faustgrofse Meteorstein wurde 1879 bei einem Eisenbahndurchstich in einem Thonlager gefunden. Er besteht aus einer innigen Mischung einer steinigen mit einer metallischen Substanz. Die steinige Substanz zeigt schöne, chondritische Struktur und enthält Olivin, Enstatit, ein Glas und wahrscheinlich Magneteisen. Diese Substanzen werden von Nickeleisen, das gröfstenteils oxydiert ist, und Triolit durchdrungen. Die genaue Analyse steht aus; annähernd enthält der Meteorit: Nickeleisen 1%, Oxyde von Nickel u. Eisen 10%, Troilit 6%, Enstatit 39% und Olivin 44%. (LChS. [2/2.*]; ChN. **67**. 63. Dunedin, Neu-Seeland.) BODLÄNDER.

P. Melikoff u. **Ch. Schwalbe**, *Chemische Untersuchung des Meteoriten von Grofsliebenthal.* Der Meteorit, 8 kg schwer, am 7/19. Nov. 1881 bei Grofsliebenthal unweit Odessa gefallen (DAUBRÉE 1884) hat D_{20}. 3,584 u. ist wie folgt zusammengesetzt:

hygroskop. W.	SiO_2	MgO	CaO	FeO	MnO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O
0,10	39,57	22,97	2,28	13,44	0,53	2,45	1,30	0,45

82,99% Silikatmasse

Fe_7S_8	$Fe_{11}Ni$ (Sp. Co)	$FeCr_2O_4$	P	P_2O_5	Cl	Summe
6,73	8,16	1,30	0,02	0,21	0,04	99,55%

16,46%

Cr und durch H_2S fällbare Metalle Spuren.

Die in HCl lösl. Silikatmasse stellt einen Olivin $\left\{\begin{matrix}3(MgO)_2SiO_2\\(FeO)_2SiO_2\end{matrix}\right\}$ (43,30%) dar, die in HCl unl. wird auf Grund der Analyse als Trisilikat (Albit) $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ betrachtet (12,82% des Meteoriten) und als Bronzit $10MgOSiO_2.3FeOSiO_2$ (26,87%). (B. **26**. 234—41. 13/2. [31/1.] Odessa. Univ.-Lab.) WAGNER.

Analytische Chemie.

H. Wichmann, *Biologische Untersuchung des Wassers für Brauereizwecke*, Während durch die Gelatineplattenkultur in erster Linie die Zahl der auf einen Nährboden entwickelungsfähigen Keime ermittelt wird, giebt die HANSEN'sche Methode hauptsächlich über die Verteilung der für Würze oder Bier schädlichen Arten in einem W. Aufschluſs. Vf. verfährt bei der Unters. folgendermaſsen: Für die gewöhnliche Plattenkultur (nach KOCH) werden unter Verwendung von 0,05—0,25 u. 1 ccm W. mit Peptongelatine und von 1 ccm mit Würzegelatine 4 Platten gegossen. Auf denselben wird in erster Linie die Zahl der Keime überhaupt festgestellt, aufserdem die auf Peptongelatine Verflüssigung hervorrufenden Kolonien, eventuell diejenigen von Pediccoccus- und Sarcinaarten gezählt, ebenso auf der Würzegelatineplatte die Zahl der Kolonien von Hefe-, Schimmel- und Spaltpilzen getrennt angegeben. Für die Kölbchenkulturen nach HANSEN und nach der neuen Methode benutzt man 25 Kölbchen (nach FREUDENREICH), die mit je 10 ccm Würze gefüllt sind, und 25 ebensolche mit je 10 ccm Bier. 20 von jeder Art werden mit je 1 Tropfen = 0,025 ccm W. (HANSEN's Verf.), weitere vier, welche genau zu bezeichnen sind, mit 0,25, 0,50, 0,75 und 1 ccm. W. beschickt. Das 25. Kölbchen dient als Kontrollprobe oder zur Verdünnung des W., wenn die zu benutzende Pipette zu grofse Tropfen geben sollte. Das Resultat der HANSEN'schen Kölbchenkultur (Zahl der zerstörten Proben) ist in Prozenten anzugeben. Um einen zahlenmäfsigen Ausdruck für die Güte des betr. W. zu gewinnen, setzt Vf. das „Zerstörungsvermögen" jenes W., welches im stande ist, die Würze binnen 24 Stunden, das Bier aber am 31. Tage in allen vier Kölbchen zu zersetzen (trüben) gleich 100. Dementsprechend berechnet man das Zerstörungsvermögen in Bezug auf Würze für irgend eine Wasserprobe in der Weise, dafs man die Verdünnungsstufe (1, 2, 3, 4) der Würze mit einem konstanten Faktor multipliziert. Ist die Trübung in dem betreffenden Würzekölbchen am ersten Tage eingetreten, so ist dieser Faktor 10, für den zweiten Tag 8, für den dritten Tag 6, für den vierten Tag 4, für den fünften Tag 2. Die 10 erhaltenen vier Teilprodukte addiert, liefern den zahlenmäfsigen Ausdruck für das Zerstörungsvermögen des untersuchten W. in Bezug auf Würze. Bei Verwendung von Bier sind die einzelnen Faktoren mit fünf Drittel zu multiplizieren, also bezw. mit 17, 13,4, 10, 6,7, 3,3. Das Zerstörungsvermögen ist daher der Ausdruck für die Energie, mit welcher die in einem W. vorhandenen Mikroorganismen Würze oder Bier anzugreifen vermögen. (Mittl. Öster. Vers.-Stat. Brauerei und Mälz. Heft 5; CBk. **13**. 207—9.) PROSK.

A. Carnot, *Bestimmung des Fluors*. Vf. verwandelt das Fluor in Fluorsilicium, fängt dieses in einer konz. Lsg. von Fluorkalium auf und wiegt dieses als Kieselfluorkalium. Die Zers. wird in einem Kolben vorgenommen, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist, und durch den man einen vollständig getrockneten Luftstrom leiten kann. Der Zersetzungskolben hat ungefähr 150 ccm Inhalt und steht auf einem starken Eisenblech. Um seine Temperatur auf etwa 160° zu bringen und zu halten, wendet Vf. das schon von FRESENIUS angewandte einfache Mittel an, d. h. er stellt eine zweite, ganz ähnliche Flasche mit etwa derselben Menge Schwefelsäure gefüllt auf dasselbe Eisenblech in derselben Entfernung von der darunter stehenden Flamme und beobachtet an einem eingetauchten Thermometer die

Temperatur. Der Stopfen des Zersetzungskolbens trägt zwei Glasröhren, die eine führt die getrocknete Luft zu und taucht in die Schwefelsäure, die zur Zers. nötig ist, ein, die zweite endigt unter dem Stopfen und setzt sich dann auswendig in einen längeren horizontalen Schenkel fort, der in der Mitte eine Kugel trägt. In derselben werden die Tröpfchen Schwefelsäure kondensiert, die mit dem Gasstrome fortgerissen werden. Enthält die zu untersuchende Substanz Chloride, so wird die daraus entwickelte HCl dadurch beseitigt, daſs man mit dem eben genannten Kugelrohre ein U-förmiges Rohr verbindet, das mit Bimsstein gefüllt ist, der mit entwässertem Kupfervitriol imprägniert ist. In einigen Fällen, wie bei gewissen Phosphoriten, ist auch Jod vorhanden, was durch Einschaltung einer mit Kupferdrehspänen gefüllten Röhre beseitigt wird.

Enthält die Substanz organische Stoffe, so kann sich SO_2 entwickeln. Man beseitigt dieselbe, indem man die Gase durch ein mit vollständig wasserfreien Kalkstückchen gefülltes U-Rohr leitet. Der wasserfreie Kalk nimmt die SO_2 auf und reagiert in der Kälte nicht auf Fluorsilicium. Indes kann der Kalk nicht gleich mit dienen, um die HCl festzuhalten, da diese Rk. H_2O bilden, und dieses Fluorsilicium zers. würde. Enthält also die Substanz sowohl Chloride als organische Stoffe, so muſs man das Gas erst durch das Rohr mit entwässertem Kupfervitriol und durch das mit Kalk leiten. Sämtliche Teile des Apparates inklusive der Stopfen müssen natürlich vollständig trocken sein.

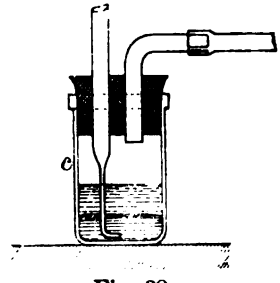


Fig. 38.

Das Gefäſs, in welchem das Fluorsilicium aufgefangen wird (Fig. 38), ist durch einen Kautschukstopfen geschlossen, durch welchen zwei Röhren gehen, deren eine mit einem Aspirator in Verb. steht. In das Gefäſs, dessen Inhalt etwa 80 ccm beträgt, bringt man erst 10 ccm trocknes Quecksilber u. darüber 20 ccm einer 20%igen Lsg. von Fluorkalium. Die Wandungen des Gefäſses u. der Glasröhre, soweit dieselbe eintaucht, sind mit einem Gummilack überzogen.

Die Schwefelsäure muſs konz. u. rein sein, namentlich frei von salpetriger Säure, HCl und HF. Man erhitzt sie zu diesem Zweck längere Zeit bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen. Damit alles Fluor sich als Fluorsilicium entwickelt, muſs die Substanz entweder selbst SiO_2 enthalten, oder es muſs ihr SiO_2 zugesetzt werden, die auch erst durch Erhitzen mit H_2SO_4 gereinigt werden muſs. Die Lsg. des Fluorkaliums muſs neutral sein. Um eine solche zu erhalten, l. man 20 g mit 80 g H_2O in einer Platinschale und setzt einige Tropfen reine Kalilsg. bis zur Neutralität gegen Lackmus hinzu, dann einige Tropfen A. bis zum Erscheinen einer schwachen Trübung. Man läſst dann absitzen und filtriert.

Zur Ausführung der Bestimmung genügen bei Flussspat oder Kryolith 0,2 g, bei Phosphaten mit 2—3% Fluor 2 g, bei Knochenaschen 5—6 g. Die gepulverte Substanz wird innig mit der Kieselsäure verrieben. Nach Vollendung der Operation gieſst man die Fluorkaliumlsg. in ein konisches Glas und wäscht die Wandungen und die Oberfläche des Quecksilbers mit etwas destilliertem W. Das Volum der Fl. darf nicht 100 ccm erreichen, man setzt das gleiche Volum 90grädigen A. hinzu und läſst 2—3 Stunden absitzen. Nachdem sich der Nd. gut abgesetzt hat, kann man die Fl. leicht abgieſsen, man ersetzt dieselbe durch einige Kubikzentimeter A., der mit dem gleichem Volum W. verd. ist, und bringt den Nd. auf ein gewogenes Filter, wo derselbe mit noch etwas alkoholhaltigem W. ausgewaschen wird. (BPar. [3.] **9**. 71—82. 5/2.) SACHSSE.

Jas. O. Handy, *Schwefel in Kohle und Koks; Vergleich der Ergebnisse nach den Methoden von Eschka und von Hundeshagen.* Sechs Proben wurden nach beiden Methoden mit übereinstimmenden Ergebnssen untersucht (vergl. HUNDESHAGEN **92**. II. 543). Demnach scheint das Natriumcarbonat den Schwefel ebenso leicht zurückzuhalten, wie das Kaliumcarbonat. (JACh. **6**. 611—12. Nov. 1892.) BODLÄNDER.

Patente.

J. C. Richardson, London, *Verbesserungen betreffs der Anwendung von Depolarisatoren bei der Elektrolyse.* Die Kathode ist bandförmig und wird so bewegt, dafs immer nur ein Teil derselben in den Elektrolyten taucht. Dort, wo die Elektrode in die Fl. eintritt, wird sie mit dem Depolarisator bedeckt, z. B. mit Kupferoxyd bei der Elektrolyse von Kochsalz, u. bei ihrem Austritt entfernt sie den reduzierten Depolarisator aus der Fl. (EP. 19 704. 13/11. 91.; JSI. **11**. 1015.) BODL.

E. Nunau und **J. W. Nelson**, London, *Verbesserung in galvanischen Batterien.* Die Batterie ist eine Zinkkohlebatterie, in welcher die Kohle sich innen befindet, mit Zinnfolie teilweise bedeckt ist und mit einer Mischung aus 35 Tln. gepulverter Kohle, 30 Tln. gepulvertes Mangansuperoxyd, 10 Tln. Salmiak, 1 Tl. Chlorzink oder einer anderen hygroskopischen Substanz und 20 Tln. W. umgeben wird. Der Zinkcylinder befindet sich in einer Mischung aus 10 Tln. Chlorzink, 10 Tln. Salmiak, 30 Tln. gebranntem Gips, 20 Tln. W., 0,9 Tln. Stärke, 0,1 Tl. gepulvertem Alaun. Die Zelle wird durch ein Gemisch von Asphalt und gebranntem Gips verschlossen. (EP. 15 799. 2/9. 92.; JSI. **11**. 1016.) BODL.

H. Y. Castner, London, *Darstellung von Superoxyden der Alkalimetalle.* Man führt metallisches Kalium oder Natrium auf einer Unterlage von Aluminium auf Hunden durch eine eiserne Röhre, die auf etwa 300° erwärmt wird, u. durch welche ein Strom h., von W. und CO_2 freier Luft den Wagen entgegen streicht. Die Oxydation erfolgt allmählich, indem die Luft beim Eintritt der Metalle vollständig in Superoxyde verwandelt u., da sie beim Passieren des Rohres immer ärmer an Sauerstoff wird, die frisch eintretenden Metalle nur langsam angreift. (EP. 20 003. 18/11. 91.; JSI. **11**. 1005.) BODL.

J. Brock und **J. T. Marsh**, Widnes, *Darstellung der Carbonate von Strontium und Barium.* Beim Ausfällen der Carbonate aus den Lsgg. der Sulfide von Barium und Strontium durch CO_2, fällt wegen der Ggw. von Polysulfiden und von Sauerstoff mit den Carbonaten Schwefel, welcher während des Trocknens mit dem Carbonat reagiert und dieses verunreinigt. Zur Entfernung des Schwefels kocht man die Carbonate $^1/_2$ Stunde mit einer Lsg. von Barium- oder Strontiumhydroxyd, welche den Schwefel lösen und aus welcher, nachdem sie mit Schwefel gesättigt ist, durch Krystallisation der Rest der Hydroxyde und aus der Mutterlauge durch Fällung mit CO_2 die Carbonate der Erden gewonnen werden können. (EP. 22 541. 24/12. 91.: JSI. **11**. 1005.) BODL.

G. F. Brindley, Handsworth, *Neue feste Verbindungen von Schwefeltrioxyd, Wasser und den Disulfaten oder sauren Sulfaten von Natrium und Kalium.* Um H_2SO_4 bequemer transportieren zu können, erhitzt man sie mit Kalium- oder Natriumdisulfat und dampft bei 200—300° ein. Man läfst absetzen und erhält so die Verbindungen $H_2SO_4.NaHSO_4$ oder $3H_2SO_4.2NaHSO_4 + H_2O$. (EP. 17 796. 17/10. 91.; JSI. **11**. 1004.) BODL.

G. T. Beilby, Stateford, *Methode und Apparate zur Darstellung von Cyaniden.* Man läfst NH_3-Gas über ein geschmolzenes Gemisch von wasserfreiem Alkalicarbonat und feinverteilter Kohle streichen oder durch dasselbe in die Höhe steigen. Um das Gemisch leichter schmelzbar zu machen, fügt man ihm etwas Cyankalium zu. Bei Anwendung von Kaliumcarbonat erfolgt die Rk. unterhalb des F. von Natriumcarbonat und liefert ein Prod. mit 70% Cyankalium, aus welchem reines Cyankalium

durch Sublimation gewonnen werden kann. Die entweichenden Gase werden gewaschen, um aus ihnen das sublimierte Cyankalium u. das NH_3 wieder zu gewinnen. Man kann auch die geschmolzene Masse auf terrassenartig übereinander gestellte Platten heben, von denen sie, dem NH_3-Strom entgegen, herabfliefst. Als Kohle kann Holzkohle, Lampenrufs, Gaskohle, Koks, Pech etc. angewendet werden, und etwa in ihr enthaltener Stickstoff wird dabei ebenfalls in Form von Cyankalium gewonnen. (EP. 4820. 18/3. 91.; JSI. **11.** 1004.) BODL.

W. Johnstone, London, *Verbesserung im Nachweis von fremden Fetten in der Butter.* Wie der Vf. nachgewiesen haben will, enthält echte Butter nicht Trioleïn und Tributyrin, sondern ein besonderes, „Oleovacciobutyrat" genanntes Fett. Das Verhältnis der Ölsäure zur Buttersäure in diesem Fett ist konstant, und darauf beruht der Nachweis der Verfälschung, da ein Überschufs der Ölsäure auf Beimischung eines tierischen, ein Überschufs der Buttersäure auf Beimischung eines vegetabilischen Öles schliefsen läfst. Man bestimmt die Menge der Buttersäure „nach einer geeigneten Methode" und berechnet durch Multiplikation mit $^{650}/_{88}$ auf Oleovacciobutyrat. Die Jodabsorption der Butter oder der daraus bereiteten Fettsäuren wird bestimmt und durch Multiplikation mit $^{10}/_{9} \times {}^{650}/_{282}$ auf dasselbe Glycerid berechnet. Nur wenn die beiden Berechnungen übereinstimmen, ist die Butter rein. Es gelingt nach dieser Methode, noch 3% fremdes Fett in der Butter nachzuweisen. (EP. 20 956. 1/12. 91.; JSI. **11.** 1039.) BODL.

E. H. Saniter, Wigan, *Reinigung von Stahl oder von Eisen während dessen Umwandlung in Stahl.* Man fügt zu dem geschmolzenen Metall ein Gemisch eines Chlorids oder Fluorids mit einem Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat einer alkalischen Erde, am besten von Calciumchlorid u. -carbonat, so dafs eine Schlacke mit 50 bis 60% Kalk entsteht. (EP. 8612. 21/1. 92.; JSI. **11.** 1013.) BODL.

Ch. Brodbeck, Paris, *Verseidung von Geweben.* Die Cellulose, aus welcher die zu verseidenden Gewebe bestehen, wird zunächst durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder Ätzkali oder Ätznatron hydratisiert und darauf nach einander mit konz. alkal. und schwefelsaurer Seidelsg., unter Umständen wiederholt, behandelt oder mit einer Lösung von Seide in ammoniakalischer Kupferoxydhydrat- oder Nickeloxydhydratlsg. durchtränkt, getrocknet und darauf mit angesäuertem W. ausgezogen, so dafs durch die abwechselnde Behandlung die Seidensubstanz unter Entfernung der Metalloxyde auf den Fäden des Gewebes gefällt wird. Um alsdann der Seide den natürlichen ursprünglichen Seidenglanz wiederzugeben, mufs sie durch Reibung poliert werden. Zum Auflösen kann man die Seide in Form von Lappen, Floretseide, Abfällen aus Seidespinnereien oder Konkons, also bisher sehr geringwertigen Abfallprodukten, verwenden. (Pbl. **13.** 1081. DRP. 64 457. 12/7. 90.)

H. Bloch, Kopenhagen, *Darstellung von quillajahaltiger Seife.* Die Quillajarinde maceriert man mit destilliertem W., behandelt den Rückstand unter Dampfdruck mit sd. W., unterwirft den hierbei verbliebenen Rückstand der Dest. mit hochgespanntem Dampf, engt das Gemisch der bei diesen drei Operationen gewonnenen Fll. durch Verdampfen ein, verseift das in dem Extrakt enthaltene Harz mit Kali oder Natron und mischt darauf das Quillajapräparat mit reinster Kali- oder Natronseife. Diese Seife dient zum Reinigen feiner Stoffe, sie soll selbst die zartesten Farben nicht angreifen. (Pbl. **13.** 1083. DRP. 64 427. 4/11. 91.)

A. Moschek, Graz, u. **A. Brunner**, Puntigam bei Graz, *Rauchschwacher Sprengstoff.* Der Sprengstoff besteht aus ungefähr 60% Malzkeimen in Mischung mit ca. 15% chlorsaurem Kali und ca. 25% salpetersaurem Ammoniak. Letzteres Salz kann man auch in dem Gemisch durch Zusatz von Salpetersäure und Ammoniak erzeugen. (Pbl. **13.** 1099. DRP. 65 397. 4/4. 91.)

C. Cosineru, Berlin, *Darstellung eines hellfarbigen albumin- und globulinhaltigen Produktes aus Blut.* Die nach dem Hauptpatent nötigen vorbereitenden Operationen des Koagulierens, Auspressens und Zerkleinerns der Blutmasse werden dadurch erspart, dafs man defibriniertes Blut oder dessen Bestandteile in die Extraktionsflüssigkeit (Methyl-, Äthylalkohol oder Aceton) einfliefsen läfst, wobei Albumin u. Globulin

gefällt werden. Das gelöste Hämatin wird alsdann durch Filtrieren und Auswaschen aus dem albumin- und globulinhaltigen Rückstand entfernt. (Pbl. **14**. 25. DRP. 65 703. 14/2. 92.; Zus.-Pat. zu 63 353. 29/11. 90. — C. **92**. II. 768.)

Kranz, Thorn, *Darstellung von Fluoralkali aus Kieselfluoralkali.* Durch folgendes Verfahren sollen die bei der Verarbeitung von Fluoralkali auf Atzalkali mittels Ätzkalk und auf andere wertvolle Produkte, wie z. B. auf Soda mittels Kieselsäure und Kohlensäure entstehenden Nebenprodukte: Fluorcalcium und Kieselfluoralkali auf Fluoralkali verwertet werden.

Das Kieselfluoralkali wird in einem verbleiten gufseisernen Kessel mit konz. Schwefelsäure erhitzt und das entweichende Gasgemenge, bestehend aus Fluorwasserstoff und Fluorsilicium, durch eine Reihe zur Hälfte mit Wasser gefüllter Flaschen geleitet.

Aus den Zersetzungsprodukten des Fluorsiliciums mit W. ($3SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2SiF_6$) wird infolge der Anwesenheit von Fluorwasserstoff wieder Fluorsilicium zurückgebildet ($SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$). Das schliefslich entweichende ziemlich reine Fluorsilicium wird in Bleikammern über Fluorcalciumpulver geleitet, das gebildete Kieselfluorcalcium in wss. Lsg. mit Alkalichlorid in Kieselfluoralkali umgesetzt und als solches von neuem in den Prozefs eingeführt, während die isolierte Flufssäurelsg. mit dem sauren Alkalisulfat, wie es bei der Zers. von Kieselfluoralkali mit Schwefelsäure erhalten wird, zur Herstellung von Alkalifluorid dient ($NaHSO_4 + HF = NaF + H_2SO_4$).

Aus dem Gemenge von Fluorsilicium und Fluorwasserstoffgas kann letzteres auch durch trockenes Alkalichloridpulver abgeschieden werden ($KCl + HF = KF + HCl$) oder direkt durch feuchtes saures Alkalisulfat. Im letzteren Falle läfst man das Gasgemisch durch Bleikammern streichen, in denen neben Fluorcalciumpulver Bleitröge untergebracht sind, die saures Sulfat und etwas Schwefelsäure enthalten; hierbei nimmt das Sulfat aus dem Gasgemenge hauptsächlich Fluorwasserstoff auf unter Bildung von Fluornatrium und Schwefelsäure, während das Fluorsilicium vom Fluorcalciumpulver absorbiert wird.

Der ganze Prozefs kann auch in einem einzigen Apparate ausgeführt werden. Das Kieselfluornatrium wird mit Schwefelsäure (von ca. 1,55 spez. Gew.) erhitzt; das in Form von Blasen aufsteigende Gasgemisch zerlegt sich in Fluorwasserstoffsäure u. Kieselsäure. Diese schwimmt oben auf, während die Fluorwasserstoffsäure durch Natriumdisulfat, welches sich in einem oberen, durch W. kühl gehaltenen Gefäfsraum befindet, absorbiert wird. (Pbl. **14**. 117. DRP. 65 576. 10/7. 91.)

G. Wegner, Berlin, *Darstellung galvanischer Überzüge auf Aluminium.* Damit die Überzüge fester haften, wird das Aluminium zunächst durch Eintauchen in ein unter Siedehitze stehendes cyansilber- und cyanquecksilberhaltiges Bad amalgamiert, sodann in einem zweiten, Chlorzink und schwefelsaures Natron enthaltenden Bade galvanisch mit einen Zinküberzug versehen und darauf galvanisch mit einem anderen Metall oder einer Legierung überzogen. (Pbl. **14**. 107. DRP. 65 839. 17/4. 92.)

Notizen.

C. D. Warner, *Einfluſs der Elektrizität auf Lattichpflanzen.* (Exper. Stat. Record 1892. Bd. 3, S. 517; Bied. **22**. 110—11.)

J. Hurtado de Mendoza, *Düngungsversuche bei Tabak.* (Boletin de la Estacion Agronómica de la Escuela general de Agricultura, Nr. 1. S. 19; Bied. **22**. 90—92.)

J. Hurtado de Mendoza, *Düngungsversuche bei Gerste.* (Boletin de la Estacion agronómica de la Escuela general de agricultura, Nr. 1, S. 12; Bied. **22**. 89—90.)

Schluſs der Redaktion: den 14. März 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 14. 5. April.

Anorganische Chemie.

Alfred Beill, *Über den Einfluſs der Temperatur auf die Ozonbildung.* Bei gleichbleibender Stromstärke ist die Ozonisation reinen, trockenen Sauerstoffes abhängig einmal von der Geschwindigkeit, mit welcher derselbe das Ozonisationsrohr passiert, u. dann hauptsächlich von der Temperatur. Vf. hat den Einfluſs derselben unter sonst ganz gleichen Bedingungen (Stromstärke 2,6 Ampère, Funkenlänge 22,5 mm, Dauer der Ozonisation 30 Min.) quantitativ erfolgt. Die Ozonisation beträgt bei −73° 10% des Sauerstoffes, bei −20° 7,8%, bei 0° 6,8%, bei +20° 5,2%, bei 35° 4,1%, bei 59° 3,0%, bei 78° 1,3%, bei 108° 0,8%, bei 132° 0,3%. Bei niederen Temperaturen, schon von unter +20° an, ist völlig trockener Sauerstoff ein sehr schlechter Elektrizitätsleiter, und die Resultate fallen dann unregelmäſsig aus. Es wird dies vermieden, wenn man in dem Sauerstoff eine Spur Feuchtigkeit läſst. In dieser Weise wurden auch die oben angegebenen Werte erhalten. (MCh. **14**. 71—80. [12/1.*] Chem. Lab. Ad. Lieben. Univ. Wien.) Muhlert.

Willi Luzi, *Verfahren zur Aufbereitung von Graphit* (DRP. vom 6. Juni 1891. Nr. 66 804). Der Graphit wird mit konz. Salpetersäure befeuchtet und hierauf, so wie er ist, also mit der Salpetersäure, sofort oder doch nach kurzer Zeit in starkes Feuer gebracht und geglüht. Dabei bläht er sich ganz auſserordentlich auf, indem eigentümliche, wurmähnliche Gebilde entstehen. Dieselben werden in W. eingebracht und darin herumgerührt, wobei die Beimengungen und Verunreinigungen sich teils zu Boden setzen, teils lösen, während der aufgeblähte Graphit so leicht ist, daſs er auf dem W. schwimmt. Darauf wird er abgeschöpft und getrocknet. Nun ist er gereinigt und für gewisse Verarbeitungen fertig.

Der beim Glühen mit der Salpetersäure entstandene Graphit bildet einzelne, unter Umständen bis 15 cm lange und mehrere Zentimeter im Umfang messende, wurmähnliche Gebilde. Dieselben sind graphitgrau, metallisch glänzend, wurmähnlich geringelt und charakteristisch und gesetzmäſsig struiert. Das ganze Gebilde besteht aus dicht nebeneinander liegenden, im steilen Zickzack verlaufenden regelmäſsigen Querfalten, und auch in der Längsrichtung ziehen sich mehrere verschieden stark ausgeprägte, einander parallele Falten hin. Diese Körper sind äuſserst leicht, schwimmen auf W., A. und Ä., und selbst, wenn man sie wochenlang unter W. gewaltsam festhält, um sie vollständig zu durchtränken, schwimmen sie beim Entfernen des Hindernisses sofort wieder oben auf. Ferner sind diese eigentümlichen, wurmähnlichen Gebilde auſserordentlich plastisch und lassen sich leicht in allerlei Formen pressen, ja sogar schon mit den Fingern kann man sie leicht zusammendrücken. Wird der Graphit vor dem Glühen mit der Salpetersäure etwas feiner zerkleinert, so werden die entstehenden Gebilde auſserordentlich zart und fein, der Graphit befindet sich alsdann in einem Zustande sehr weit fortgeschrittener Desaggregation.

In einen Zustand noch feinerer Verteilung einerseits und einer eigentümlichen Verfilzung der auſserordentlich feinen Graphitwürmerchen andererseits kann der Graphit versetzt werden, wenn man den nach obigem Verf. behandelten u. dadurch aufgeblähten Graphit nochmals in gleicher Weise behandelt. Der dabei resultierende

Graphit befindet sich in einem Zustande ganz aufserordentlicher Plastizität und ist infolge seiner eigentümlichen Beschaffenheit besonders als Filtermasse geeignet.

Dieses Verfahren soll erstens dazu dienen, Graphit zu reinigen und ihn in einen plastischen Zustand, sowie auch in einen Zustand feiner Verteilung zu versetzen. Der so aufbereitete Graphit soll, allein oder mit anderen Stoffen gemischt, folgende Verwendungen finden: zum Pressen von allerlei Dingen, wie Platten, Cylindern, Stäben etc.; zu den verschiedensten Zwecken, z. B. zu elektrischen; bei der Bleistiftfabrikation; zum Glätten von Schiefspulver, Sprengstoffen und anderen Pulvern, um sie z. B. vor der Feuchtigkeit zu schützen; zur Herstellung von Legierungen; allein oder unter Zusatz anderer Substanzen als Ersatz der Holz- u. Tier- (Knochen-) Kohle zum Entfärben, Reinigen, Desinfizieren etc. von Flüssigkeiten; zum Anfertigen von allerlei Schmieren für Maschinen, Gerätschaften, Wagen, Gebrauchsgegenstände, Holz etc.; zum Anfertigen von Farben, Färbemitteln u. a. für Glas und Porzellan; zum Anfertigen von sogen. Schmelz-, bezw. Probierkegeln und allen anderen feuerfesten Gerätschaften, wie Ofen, Ofenplatten. Kochgeschirren, Waschkesseln etc.; zur Herstellung von Graphit- und Kohlenstoffverbb., wie Graphitsäure etc.; zur Herstellung von Kitten; zur Darst. von Poliermitteln und sogen. Poliment; zur Herstellung von Messerschärfemassen; zu galvanoplastischen Zwecken; zur Herstellung von sogen. platinisierten Graphitbatterien und anderen Batterien; zur Darstellung des sogen. Rost- oder Nadelpapiers. (Patenschrift. Januar; Sep. v. Vf.) ARENDT.

A. E. Richardson, *Die Lösung von Luft in Seewasser.* Der Vf. stellt Berechnungen an, wieviel Luft das W. bei dem in verschiedenen Tiefen herrschenden Druck absorbieren könne. Bestimmungen der wirklich im Seewasser gel. Luftmengen hat der Vf. nicht vorgenommen. (ChN. **67**. 99. 3/3.) BODLÄNDER.

A. Joly, *Die physikalischen Eigenschaften des Ruthens.* Das Ruthenium ist äufserst schwer schmelzbar, wobei die Oxydationsfähigkeit und die Bildung eines flüchtigen Oxyds, RuO_4, noch Schwierigkeiten bildet. Vf. hat durch Schmelzung im elektrischen Bogen diese Schwierigkeiten überwunden, wobei während der wenigen Augenblicke, die zur Schmelzung nötig sind, der charakteristische Geruch des Peroxyds kaum bemerkbar wird, und das Metall beim Abkühlen sich mit blauem Oxyd bedeckt. Man behandelt dann die Schmelze mit Königswasser, das weder das Metall, noch das Oxyd angreift, dann mit HF und reduziert endlich durch H. Durch seine graue Farbe nähert sich das Ru mehr dem Fe, als dem Pt, die Härte ist dem Ir vergleichbar, die Struktur ist krystallinisch, und das Metall in der Kälte brüchig. D_0. des geschmolzenen und pulverisierten Metalls 12,063, bezogen auf W. von $+4°$. Mit dem nicht geschmolzenen Metall erhielt VIOLLE 12,002. In demselben Apparate und unter denselben Bedingungen schm. Ru schwieriger, als Rhodium, dessen F. etwas höher ist, als der des Pt. Die Schmelzung des Ru ist schwieriger, als die des Iridiums (1950°). Unter denselben Bedingungen, wo Ru schm., bäckt Os nur zusammen. Osmiumiridium, das man im Knallgasgebläse schm. kann, bildet geschm. eine weifse, krystallinische M., die brüchig ist, aber von den am besten gehärteten Werkzeugen nicht geritzt wird. (Cr. **116**. 430—31. [27/2.*].) SACHSSE.

G. Hinrichs, *Bestimmung des Atomgewichtes des Bleies durch Stas.* In ähnlicher Weise wie früher die Kaliumchloratmethode (vgl. S. 193) kritisiert Vf. die Methoden zur Atomgewichtsbestimmung des Bleies, indem er zu zeigen versucht, dafs die besten Analysen die Anwendung der Methode der Mittelwerte nicht gestatten. Man mufs eine neue, auf die Atomgewichtsbestimmung anwendbare Methode finden, die Vf. nächstens mitzuteilen hofft. (Cr. **116**. 431—33. [27/2.*].) SACHSSE.

D. Vitali, *Berichtigung zu der Arbeit über die Einwirkung von Arsen-, Antimon- u. Phosphorwasserstoff auf Silbernitrat* (vgl. S. 466). Vf. hat in der zitierten Arbeit,

auf die sich die Berichtigung bezieht, nachgewiesen, daſs Antimonwasserstoff mit Silbernitrat sich nach folgender Gleichung zers.:

$$2SbH_3 + 12AgNO_3 + 6H_2O = 2SbO_3H_3 + 12HNO_3 + 6Ag_2$$

und nicht nach der früher angenommenen Gleichung:

$$2SbH_3 + 6AgNO_3 = 2SbAg_3 + 6HNO_3.$$

Das Verhältnis zwischen HNO_3 und Ag ist nach beiden Gleichungen dasselbe. Die Bestimmung der Mengen beider Körper hätte also für die Erklärung der Rk. nach der einen oder anderen Gleichung nur dann einen Wert, wenn man mit bestimmten Mengen SbH_3 arbeiten könnte. Da dies nicht der Fall ist, so können auch die Mengen der freiwerdenden HNO_3 und des Silbers keinen Beweis für die Richtigkeit der vom Vf. aufgestellten Gleichung bilden. Vf. bemerkt diese Zweifel an seiner früheren Beweisführung, ohne indes die Gleichung selbst deshalb in Zweifel ziehen zu wollen. (Or. **16**. 10. Januar.) SACHSSE.

Organische Chemie.

William A. Tilden und **J. J. Sudborough**, *Die Einwirkung von Nitrosylchlorid und von Stickstoffdioxyd auf einige Glieder der Olefinreihe.* Um die Konstitution der aus den Terpenen gebildeten Nitrosochloride aufzuklären, haben die Vff. die Einw. von Nitrosylchlorid auf die ersten Glieder der Olefinreihe studiert. Äthylen bildet nur das Dichlorid, Propylen u. Butylen ein Gemisch von Dichlorid und Nitrosochlorid, Trimethyläthylen (Amylen) wird fast vollständig in ein Nitrosochlorid verwandelt. Phenyläthylen (Cinnamen) verhält sich wie Trimethyläthylen. Propylen bildet eine Verb., die der von GUTHRIE aus Stickstoffdioxyd u. Amylen dargestellten ähnlich ist. (LChS. [2/2.*]; ChN. **67**. 108. 3/3.) BODLÄNDER.

J. Kondakow, *Über die Einwirkung von Mineralsäuren auf Dimethylallen.* Wie Vf. in einer früheren Arbeit mitteilt, entsteht durch Einw. von rauchender HCl auf Dimethylallen aufser einem ungesättigten Chlorid, $(CH_3)_2CClCH{=}CH_2$, dem Chlorhydrin des Isoprenalkohols, das gesättigte Chlorid $(CH_3)_2CCl{-}CH_2{-}CH_2Cl$. Letzteres sd. nicht ohne Zers. bei 152—154°; es ist *Chlor-β-dimethyltrimethylen* und kann leicht in den Glykol verwandelt werden (durch Erwärmen mit 1%iger Lsg. von K_2CO_3). Letzterer ist eine zähe Fl. von brennend-kühlendem Geschmack; D^0. 0,9951, D^{20}. 0,9892, F. 202—203°. Geht beim Oxydieren mit 1%iger Lsg. von Chamäleon fast vollständig in β-Oxyvaleriansäure über, die als Cu- und Ag-Salz bestimmt wurde. Aufserdem erhält er sehr wenig Glyoxylsäure und Spuren von Essigs. und Ameisensäure. Beim Polymerisieren von Dimethylallen durch Behandeln mit H_2SO_4 (1 Vol. S. auf 1 Vol. W.) bei —20° und Neutralisation mit K_2CO_3 erhielt Vf. im Jahre 1890 eine terpenartig riechende Fl., die bei 220—225° sd., sich jedoch beim Stehen durchaus verändert hat und noch nicht näher untersucht ist. (Ž. [1.] **24**. 513—15. 10/9.* 92.) WIHTOL.

Nikolai Saytzeff, *Allylmethyläthylcarbinol und die Oxydation desselben zum entsprechenden Glycerin.* Durch Einw. von Allyljodid und Zink auf Methyläthylketon und Zers. des entsprechenden Produktes mit H_2O wird genannter A. erhalten als farblose Fl. von schwachem Terpentingeruch, $C_7H_{11}O$, K_{758}. 138,5—139,5°. Die K. der Homologen differieren um je etwa 20°. D^0_0. 0,85865, D^{20}_0. 0,84209, D^{20}_{20}. 0,84315. Der Essigester sd. bei 158—160°. D^0_0. 0,8943, D^{20}_0. 0,8763, D^{20}_{20}. 0,8798. Das Glycerin, erhalten durch Oxydation mit Chamäleon, bildet eine zähe Fl., Formel $C_7H_{13}(OH)_3$, l. in W., A. und Ä. Durch dreistündiges Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhalten. Der Essigester des Gly-

cerins, $C_7H_{13}(OCOCH_3)_3$, ist eine in A. und Ä. ll., in W. unl. Fl. Eine bei der Oxydation mit erhaltene S., wahrscheinlich Methyläthyläthylenmilchsäure, konnte nicht analysiert werden. (Ž. [4.] **24**. 468—71. 10/9.* 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Alexis Bojanus, *Allylmethylhexylcarbinol und die Oxydation desselben zum entsprechenden Glycerin.* Vf. stellt den A. $C_{11}H_{22}O$ dar nach dem Vorgange von N. SAYTZEFF (vorst. Ref.) unter Anwendung von Methylhexylketon. K. 215—216°. Durch Oxydation mit Chamäleon wird das Glycerin $C_{11}H_{24}O_3$ als farblose, zähe Fl., vermittels Essigsäureanhydrid der Essigester des Glycerins $C_{11}H_{21}(OCOCH_3)_3$ erhalten. (Ž. [1.] **24**. 471—73. 10/9.* 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Jwan Panfiloff, *Äthylmethylpropyläthylenglykol.* Durch Oxydation von Äthylmethylpropyläthylen mit Chamäleon nach WAGNER dargestellt als eine zähe Fl., in W., A., Ä. ll. K. 215—230°. Aufserdem bei der Oxydation erhalten Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure. Dem genannten A. schreibt Vf. sonach folgende Strukturformel zu:

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}.OH-CH.OH-CH_2-CH_3 .$$

(Z. [1.] **24**. 473—77. 10/9.* 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Angelo Simonini, *Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen.* II. Vf. hatte früher (**92**. II. 155) gezeigt, dafs man durch Einw. von Jod auf Silbersalze von Fettsäuren unter Abspaltung von CO_2 Ester der betreffenden Säure mit dem Alkohol der nächstniedrigen homologen Reihe erhält. Er hat jetzt an neuen Beispielen diese Rk. ausgeführt, und es ist ihm auch gelungen, den Verlauf derselben aufzuklären. Es entstehen nämlich, während die Esterbildung erst bei ca. 100° eintritt, schon bei niederer Temperatur eigentümliche, durch PAe. extrahierbare Zwischenprodukte, Verbb. von Silber, Jod und Säurerest.

I

$$2RCOOAg + J_2 = AgJ + J\begin{cases}OCOR\\COR\\OAg\end{cases} .$$

Beim Erhitzen zerfällt diese Verb. in $RCOOR + CO_2 + AgJ$, bei Behandlung mit Wasser erfolgt die Umsetzung:

II

$$3\left(J\begin{cases}OCOR\\COR\\OAg\end{cases} + \begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right) = 6RCOOH + 2AgJ + AgJO_3.$$

Bei Behandlung mit Reduktionsmitteln, welche nicht zur Bildung von W. Veranlassung geben, z. B. gewöhnlichem Phosphor, erhält man Säureanhydrid:

III

$$J\begin{cases}OCOR\\COR\\OAg\end{cases} -O = O<\begin{matrix}COR\\COR\end{matrix} + AgJ.$$

Experimenteller Teil. — *Buttersäurepropylester* wurde erhalten durch Erwärmen von 30 g butters. Silber mit 20 g Jod auf 100°. *Pentadecylalkohol*, $C_{15}H_{32}O$, wurde gewonnen durch Erhitzen von palmitins. Silber mit Jod und Verseifen des entstandenen Esters. Gereinigt durch Lösen in A., Auskochen des Verdunstungsrückstandes mit W. u. Trocknen über H_2SO_4, hat er F. 45—46°. — Das Zwischenprodukt. Essigs. Silber wurde mit Jod einige Stunden auf 50° erhitzt. Auf Zusatz von W. färbt sich die M. ziegelrot, schlägt dann aber gleich in die Farbe des Jodsilbers um. Mit W. wird nur Essigs. extrahiert, durch verd. NH_3 wird dann das

$AgJO_3$ gelöst, der unl. Teil besteht aus AgJ. Aus der quantitativen Bestimmung ergab sich die oben angeführte Gleichung (II). Essigsäureanhydrid war vor dem Behandeln mit W. nicht gebildet, wie aus dem negativen Resultat des Vers., aus dem auf 50° erwärmten Gemenge von essigs. Silber und Jod durch Dest. im Vakuum dasselbe zu isolieren, hervorging. Auch gelang es nicht, aus Anhydrid und jods. Silber Essigsäuremethylester zu erhalten. — Bei der Einw. von Jod auf caprons. Silber gelang es, das oben erwähnte Zwischenprodukt in Substanz zu fassen. Beide Substanzen wurden in PAe. vom K. 80—90° auf 80° erhitzt, und der warme PAe. unter sorgfältigem Ausschluſs von Feuchtigkeit von dem ausgeschiedenen AgJ getrennt. Beim Erkalten schieden sich amianthartige Krystalle aus, die mit niedrig siedendem PAe. gewaschen und getrocknet und hierauf mit W. zersetzt wurden. Für die Zersetzungsprodukte ergab sich das Verhältnis: $2AgJ : AgJO_3 : 6CH_3C_4H_8COOH$. — Das Säureanhydrid. 33 g caprons. Silber wurde mit der entsprechenden Menge Jod in PAe. einige Zeit am Rückfluſskühler erhitzt, dann eine Lsg. von 4 g Phosphor in PAe. und etwas CS_2 allmählich zugegeben und auf 60—70° erwärmt. Durch Fraktionieren des von dem durch Konzentration abgeschiedenen Phosphor filtrierten Rückstandes konnte *Capronsäureanhydrid* isoliert werden. — Vf. beschäftigt sich jetzt mit dem Studium des Abbaues aromatischer SS. (MCh. **14**. 81—92. [3/2.*] Lab. LIEBEN. Univ. Wien.) MUHLERT.

A. Lidow, *Über die Löslichkeit von stearinsaurem und palmitinsaurem Blei in Äther.* Bei der Trennung der *Ölsäure* von *Palmitinsäure* und *Stearinsäure* durch Behandeln der Bleisalze mit Ä. findet Vf., daſs auch die Salze der festen Säuren nicht ganz unl. sind. Von dem vom Vf. mit Ölsäure freier Stearinsäure dargestellten Bleistearat (F. 122°, nach HEINTZE F. 125°) nahmen 50 ccm wasserfreien Ä. im Laufe von 2 × 24 Stunden 0,0074 g auf; von ebensolchem Bleipalmitat (F. 112°) 0,0092 g. (Ž. [1.] **24**. 224—26. 10/9.* 92.) WIHTOL.

G. Pulvermacher, *Zur Kenntnis der Phenyl-α-oxycrotonsäure.* Die von BIEDERMANN (**92**. I. 290) aus Phenyl-α-oxycrotonsäure und Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. erhaltene Verb. entsteht auch beim Zusammenschmelzen. Kocht man sie mit HJ und P, so entsteht ziemlich glatt Phenyl-α-oxycrotonsäure, Ammoniak und Anilin, Vf. hält es deshalb für wahrscheinlich, daſs ihr die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH : CH.CH\ .\ CO \\ \qquad\qquad\quad\ \ | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad NH—N.C_6H_5 \end{array}$$

zukommt. Die Phenyl-α-oxycrotonsäure selbst wird durch HJ und P erst bei 160° angegriffen u. zu γ-Phenylbuttersäure reduziert. (B. **26**. 462—64. 13/3. [2/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Kondakow, *Über die Oxydation der β-Chlorcrotonsäure mit Chamäleon.* Vf. oxydiert die *β-Chlorcrotonsäure* und die *β-Chlorisocrotonsäure* mit Chamäleon in 1%ig. Lsg., u. zwar vollständig u. unvollständig. Im ersten Falle wurden aus beiden Säuren als Oxydationsprodd. erhalten nur Essigsäure und Oxalsäure. Im zweiten Falle gaben beide Säuren als dasselbe Oxydationsprod. einen nichtflüchtigen Körper von aldehydartiger Rk., der noch nicht untersucht wurde, aber kein Acetaldehyd. Vf. hält die Isocrotonsäure nicht für Vinylessigsäure, sieht jedoch durch seine Verss. das Vorliegen von geometrischen Isomerien erwiesen. (Ž. [1.] **24**. 508—13. 10/9.* 92.) WIHTOL.

Mich., Const. und Alex. Saytzeff, *Über die Einwirkung von saurem Natriumsulfit und schwefliger Säure auf Oleïnsäure und Erukasäure.* Oleïnsäure wird mit $NaHSO_3$ im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden lang auf 175—180° erhitzt, bei welcher Temperatur erst eine Einw. zu bemerken ist. Die obere fette Schicht kry-

stallisiert zu farblosen, blätterigen Aggregaten. F. 51—52°, E. 40°. (Beim direkten Eintauchen des Thermometers E. 44—45°.) Die Analysenresultate, Titrieren mit KOH und Bestimmung der Jodzahl führen zur Formel $C_{18}H_{34}O_2$ und charakterisieren dieselbe als *Elaidinsäure*. Dargestellt das Na- u. K-Salz in silberglänzenden Blättchen, das Ag-Salz als weifser Nd. Aus dem mit Chamäleon oxydierten Kalisalz wird *Dioxystearinsäure* abgeschieden; F. 99—100°, E. 86—85°. — Erukasäure geht bei gleicher Behandlung in *Brassoidinsäure* über. (Schuppige Kryst.; F. 65—66°, E. 57 bis 56°.) Von dieser werden das Na-, Ba- und Ag-Salz dargestellt. Sie giebt bei der Oxydation w. o. *Dioxybehensäure*, $C_{22}H_{44}O_4$. — Vff. nehmen an, dafs die Entstehung solcher geometrischer Isomeren durch intermediäre Bildung von Sulfosäuren vermittelt wird. (Ž. [1.] **24**. 477—86. 10/9.* 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

P. Alexandrow u. **Nic. Saytzeff**, *„Isoerukasäure"*. Durch Addition u. Wiederabspaltung der Elemente von HJ entsteht nach MICHAEL, CONSTANTIN u. ALEXANDER SAYTZEFF (**88**. 734) aus Ölsäure eine neue Isoölsäure, die „feste Ölsäure". Vff. untersuchen das bezügl. Verhalten der *Erukasäure*. Sie führen dieselbe durch Erwärmen mit PJ_3 und HJ auf dem Dampfbade in Jodbehensäure über u. zerlegen letztere dann durch alkoh. Kalilauge. Erhalten eine Säure, für welche die Analyse ihrer selbst wie einiger Salze, sowie die Bestimmung der Jodzahl die Formel $C_{22}H_{42}O_2$ ergeben. Dieselbe nimmt demgemäfs auch 2 Br auf. F. 54—56°; E. 52—51°. (Beim Eintauchen des Thermometers E. 54°.) Scheidet sich aus A. in tafelförmigen Krystallen aus, die geschm. zur dichten Krystallmasse erstarren. In A. und Ä. swl. Erwärmen befördert die Lsg. Vff. nennen diese Säure *„Isoerukasäure"*. Das Na-Salz, dargestellt durch Neutralisation mit Na_2CO_3, krystallisiert aus A. in durchscheinender Krystallmasse; die Salze des Ca, Ba, Ag, erhalten als weifse Ndd., sind swl. oder unl. in A. u. Ä. Durch Hinzutretenlassen von HJ stellen Vff. Jodbehensäure dar. Diese wird durch Zn und HCl zu *Behensäure* reduziert (F. 80—82°, E. 79—76°); durch Abspaltung aber von HJ mittels alkoh. Kalilauge geht sie wieder in Isoerukasäure über. Durch Oxydation mit Chamäleon in alkal. Lsg. erhalten Vff. eine der Isoerukasäure entsprechende *Dioxybehensäure*. F. 86—88°, E. 82—80°. Aus Angeführtem, besonders dem Verhalten zu HJ, leiten Vff. folgende Strukturformeln her:

Erukasäure: $CH_3(CH_2)_{17}—CH{=}CH—CH_2—CO_2H$,
Isoerukasäure: $CH_3—(CH_2)_{17}—CH_2—CH{=}CH—CO_2H$.

(Ž. [1.] **24**. 486—91. 10/9. 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Ivan Lebedew, *Verwandlung der Elaidinsäure in Isoölsäure und Ölsäure*. Vf. stellt durch Erwärmen mit PJ_3 + HJ Jodstearins. dar und zerlegt dieselbe durch alkoh. Kalilauge. Aus der resultierenden Krystallmasse (E. 30—31°) werden zwei Ölsäuren als Bleisalze abgeschieden. Das in Ä. l. Salz giebt beim Zerlegen mit HCl *Ölsäure*, bei geringer Temperatur fl., durch Chamäleon zu Dioxystearins. oxydiert (F. 135—136°).

Aus dem in Ä. unl. Salz erhalten eine Öls., die in allen Eigenschaften mit der *Isoölsäure* von MICHAEL, CONSTANTIN u. ALEX. SAYTZEFF (**88**. 734) identisch war (F. 43—45°, E. 40°; das Bromür reagiert nur schwer mit feuchtem Silberoxyd; verglichen auch die Na-, Ag-, Zn-Salze). Durch Oxydation entsteht aus derselben auch die entsprechende Dioxystearinsäure, die sich aus A. u. Ä. in Pulverform abscheidet; leichter löslich in A. als in Ä.; F. 78—80°, E. 64—65°. (Ž. [1.] **24**. 492—95. 10/9.* 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Nicolai Saytzeff, *Verwandlung der Brassidinsäure in Isoerukasäure und Erukasäure*. Die Verwandlung wird auf dem von I. LEBEDEW u. a. (vgl. ob. Reff. S. 637 u. 638) eingeschlagenen Wege ausgeführt. Die durch Zerlegen der Jodbehensäure erhaltene S. zeigt nach dreimaligem Umkrystallisieren die Zus. $C_{22}H_{42}O_2$ u. charakte-

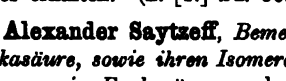
risiert sich als *Isoerukasäure*, F. 54—56°, E. 51—50°. Das Bromür schm. bei 43—46°. Das Oxydationsprodukt ist Dioxybehensäure mit dem F. 87—89°, E. 81—80°. — Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation erhalten eine Fettsäure, die bei der Oxydation die der *Erukasäure* entsprechende Dioxybehensäure gab (F. 130°, unl. in W., l. in A. und Ä.). (Ž. [1.] **24**. 496—99. 10/9.* 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Mich. Schukowsky, *Oxydation der Brassidinsäure durch Chamäleon in alkalischer Lösung.* Vf. findet durch bezügliche Verss., daſs die Ausbeute an *Dioxybehensäure* von der Menge des anwesenden KOH abhängig ist. Bei Anwendung von 75% an letzterem (gleiche Mengen Brassidinsäure und Chamäleon vorausges.) gehen 20% der Brassidinsäure in eine Dioxybehens. über, die mit der aus Erukas. und Isoerukas. auf gleichem Wege erhaltenen (cf. ob. Ref. P. ALEXANDROW und CONST. SAYTZEFF) nicht identisch ist. Dieselbe ist unl. in W., l. in A. und Ä., kryst. aus A. in mkr., tafelförmigen Krystallen, F. 99—100°, E. 88—87°. Das Na-Salz erhält Vf. durch Neutr. mit Na_2CO_3 als Aggregat von Krystallnadeln, das Ag-Salz durch Fällung als weiſsen Nd. (Ž. [1.] **24**. 499—501. 10/9.* 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

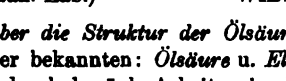
S. Talanzew, *Zur Geschichte der Behensäure.* Da die Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, bei 75° schm., hält Vf. den von GOLDSCHMIDT für die Behensäure angegebenen F. —75,5° für theoretisch unmöglich. Durch Überführen der Erukas. mit PJ_3 + HJ in Jodbehens. und Zerlegen letzterer mit alkoh. Kalilauge wird die *Behensäure* erhalten. Das mehrfach umkryst. Prod. schm. in der Kapillaren bei 84°, E. 79—77°. Bei unmittelbarem Eintauchen des Thermometers F. 83°, E. 79°. In A. schwerer l. als in Ä. Das Na-Salz wird durch Neutr. in durchsichtiger Krystallmasse, das Ag- und Zn-Salz durch Fällung mit $AgNO_3$, resp. $ZnSO_4$ aus der alkoh. Lsg. des Na-Salzes erhalten. (Ž. [1.] **24**. 502—4. 10/9.* 92. Kasan.-Lab.) WIHTOL.

Alexander Saytzeff, *Bemerkung zur Frage über die Struktur der Ölsäure und Erukasäure, sowie ihren Isomeren.* Auſser den bisher bekannten: *Ölsäure* u. *Elaidinsäure*, sowie *Erukasäure* und *Brassidinsäure* ist durch bezügl. Arbeiten im Univ.-Lab. zu Kasan (cf. ob. Reff.) die Existenz der *Isoölsäure* und *Isoerukasäure* erwiesen. Der F. der letzteren liegt zwischen dem F. je der beiden Isomeren; ihnen entsprechen ferner besondere, unter einander ähnliche Bromüre, sowie Dioxystearins., resp. Dioxybehens. etc. Die Analogie endlich im Verhalten ihrer HJ-Verbb. führte betr. Autoren dazu, in der Formel der *Iso*säuren die doppelte Bindung an die letzte Stelle zu verlegen, und nimmt Vf. geometrische Isomerien an, die sich durch folgende stereochemische Formeln aussprechen:

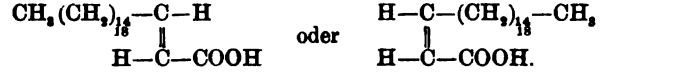
Oleïnsäure, resp. *Erukasäure:*



Elaidinsäure, resp. *Brassidinsäure:*



Für die entsprechende *Isoölsäure*, resp. *Isoerukasäure* sind zwei Formeln möglich:



Ob die mehr oder weniger begünstigte Form anzunehmen ist, konnte nicht eruiert werden. (Ž. [1.] **24**. 504—8. 10/9.* 92. Kasan. Univ.-Lab.) WIHTOL.

R. Anschütz, *Über das Glykolid von Heintz.* Da das gewöhnliche Glykolid als Polyglykolid aufzufassen ist, suchte Vf. nach dem *Diglykolid*, und fand es auch nach der Angabe von HEINTZ, als er Glykolsäure im CO_2-Strome bei 210° erhitzte. Günstig wirkt verminderter Druck. Aus Chlf. krystallisiert es in Blättern, F. 82—83°. Erhitzt man nochmals unter vermindertem Druck, so tritt groſsenteils Polymerisation

ein. (Vgl. BISCHOFF und WALDEN S. 514.) (B. **26**. 560—62. 13/3. [2/3.] Berl. Univ.-Lab.) WACHTER.

Johannes Thiele, *Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Hypochlorite.* Die Einwirkung des Ammoniaks auf Hypochlorite hat man als einfache Oxydation des ersteren zu Stickstoff und W. aufgefaßt; nach den Beobachtungen des Vfs. tritt hierbei jedoch ein Zwischenprod. auf, welches zu isolieren aber nicht gelang. Bei einer gewissen Verdünnung tritt bei Einw. von Ammoniak auf eine Lsg. von unterchlorigsaurem Alkali in der Kälte keine Gasentwicklung ein, und die Fl. hat sehr energisch reduzierende Eigenschaften. Es werden durch dieselbe ammoniakalisches Silber zu metall. Silber, Kupferlsg. zu Kupferoxydul, Permanganat zu Mangansuperoxyd, resp. Manganoxydul reduziert. Neben dieser reduzierenden Wirkung zeigt die Fl. infolge reichlichen Gehaltes an Hypochlorit auch eine oxydierende, indem z. B. Indigolsg. augenblicklich entfärbt wird. Beim Eindampfen der reduzierenden Lsg. geht die Reduktionswirkung verloren. Eine reduzierende Lsg. läßt sich auch durch Zusatz von Chlorwasser zu Ammoniak bereiten, und gilt dieses auch vom Brom und Hypobromid, nur ist die Wirkung bei diesen schwächer als beim Chlor.

Der reduzierende Körper könnte Hydroxylamin oder vielleicht auch Hydrazin sein:

$$NH_3 + O = NH_2OH,$$
$$2NH_3 + O = N_2H_4 + H_2O.$$

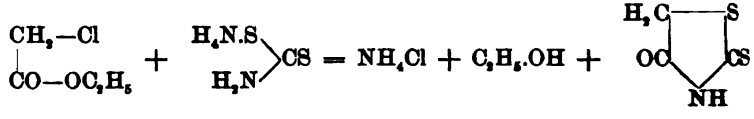
Quantitative Versuche über die Reduktion von Silber mit NaOCl und NH_3 ergaben das Verhältnis:

$$O : Ag = 1 : 0{,}074 \quad \text{und} \quad 1 : 0{,}075,$$

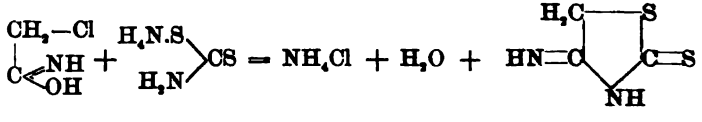
statt berechnet für die Bildung von N_2H_4 das Verhältnis 1 : 4, resp. für jene von NH_2OH = 1 : 2.

War demnach Hydroxylamin oder Hydrazin als reduzierender Körper vorhanden, so wurde dieser nur zum geringsten Teile verwendet, um Silber auszuscheiden. (A. **273**. 160—63. 11/2. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Miolati, *Sulfocyanacetamid und Isothiohydantoin.* In einer Arbeit über die Rhodaninsäure (**91**. I. 616) hat Vf. gezeigt, daß dieselbe durch Einw. von Chloressigäther auf Ammoniumdithiocarbamat entsteht:



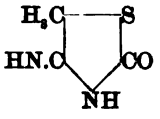
Um die Rk. zu verallgemeinern, ließ Vf. dasselbe Dithiocarbamat auf das Amid der Chloressigsäure einwirken, in der Hoffnung, dadurch das α-Imido-μ-sulfothiazolidin zu erhalten, nach der Gleichung:



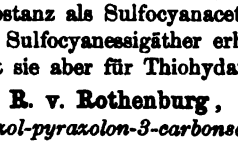
Beim Erwärmen von Chloracetamid mit dem Dithiocarbonat in alkoh. Lsg. entsteht aber die gewünschte Verb. nicht, sondern Rhodaninsäure. Dieses anormale Verhalten ließ vermuten, daß das Chloracetamid durch die Einw. des A. in Chloressigäther umgewandelt wäre. Indes ist es wahrscheinlicher, daß das Imidothiazolidin sich im Augenblicke seiner Entstehung in Rhodaninsäure und Ammoniak zers., oder daß das Chloracetamid sich mit dem Dithiocarbamat unter Ausscheidung von Ammoniak anstatt von 1 Mol. W. kondensiert, weil das Chloracetamid in alk.

Lsg. mit metall. Sulfocyanaten sich als solches und nicht als Chloressigäther verhält, indem es *Sulfocyanacetamid*, $SCN—CH_2—CO—NH_2$, liefert. Dasselbe bildet grofse, fast farblose Prismen, die bei 112° schm. und in Ä. und Bzl. unl., in Chlf. l. sind. Von Säuren wird die Verb. ebenfalls gelöst, wobei nach dem Verdampfen ein Ammoniumsalz und ein bei 128° schm. Körper erhalten wird, der als *Dioxythiazol* erkannt wurde.

Durch Einw. von Schwefelsäure geht das Sulfocyanacetamid in eine isomere Verb. über, die sich von dem Thiohydantoin oder α-Keto-μ-imidothiazolidin durch die verschiedene Stellung der Imidgruppe und des O unterscheidet und daher *μ-Keto-α-imidothiazolidin* oder kürzer *Isothiohydantoin* (siehe nebenstehende Formel) genannt wird. Das Isothiohydantoin bildet lange, weifse Krystalle, die bei 71° schm. und sich leicht in W. und A. l. Die wss. Lsg. giebt mit Silber- und Quecksilbersalzen voluminöse Ndd., wie das Thiohydantoin durch längere Einw. von Säuren verwandelt sich das Isothiohydantoin in Dioxythiazol. — Claesson hat im Jahre 1878 (B. **10**. 1349) eine Substanz als Sulfocyanacetamid beschrieben, die durch Einw. von konz. Ammoniak auf Sulfocyanessigäther erhalten wurde. Vf. hat diese Substanz ebenfalls dargestellt, hält sie aber für Thiohydantoin. (Gz. **23**. I. 90—95. 7/2. Zürich.) Sachsse.



R. v. Rothenburg, *Über das Pyrazolon* (Seite 87). Beschrieben sind *4-Axobenzol-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester*, feuerrote Blättchen aus A., F. 241°; *4-Isonitropyrazolon-3-carbonsäureäthylester*, gelb, F. 182°, Ag-Salz rotgelb; *4-Benzal-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester*, F. über 250°, rotgelb; *Pyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin*, F. über 250°; *4-Benzalpyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin*, gelblich, F. 250°; *pyrazolon-3-carbonsaures Silber*; *4-Axobenzolpyrazolon-3-carbonsäure*, rotes Pulver, F. über 250°; *4-Isonitroso-pyrazolon-3-carbonsäure*, goldgelbe Blättchen aus A., Zers. 215—220°, Ag-Salz, orangegelber Nd.; *4-Benzal-pyrazolon-3-carbonsäure*, gelbes Pulver, F. 243°. (B. **26**. 415—17. 13/3. [23/2.] Kiel. Univ.-Lab.) Wagner.



Pyrazolon

Louis Simon, *Die Theorie des unsymmetrischen Kohlenstoffatoms und die letzten Arbeiten von Emil Fischer*. Vf. giebt nun in Fortsetzung seiner früheren Abhandlung (S. 516) eine Übersicht über die Ergebnisse der Fischer'schen Arbeiten in der Zuckergruppe, wobei er mit einer kleinen Bemerkung über die Verdienste verschiedener französischer Forscher auf diesem Gebiete abschliefst. (Msc. [4.] **7**. 187—215.) Muhlert.

Johannes Thiele, *Über Nitrosoguanidin*. Wie schon mitgeteilt (**92**. II. 402), entsteht bei der Reduktion des Nitroguanidins zu Amidoguanidin ein gelbes Zwischenprodukt, das sich durch die weitere Unters. als das wahre *Nitrosoguanidin*, $\begin{matrix} NH.NO \\ | \\ C=NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ (Z. 160—165° unter Verpuffung, gelbe Flocken aus feinen Nadeln, wl. in k. W.; unl. in A., Ä.; l. in h. W., ätzenden Alkalien; ll. in verd. Mineralsäuren; mit Eisenoxydulsalzen in alkal. Lsg. prachtvolle Purpurfärbung), erwies. Zur Darst. des letzteren werden 30 g Nitroguanidin mit W. (0,5 l) fein zerrieben, mit 100 g Zinkstaub zusammengeführt, Schwefelsäure (10 ccm in ca. 50 ccm W.; abgekühlt) zugesetzt und die Temperatur unterhalb 40—50° gehalten. Der gelbe Nd. wird auf einer Witt'schen Filterplatte abgesaugt, mit h., nicht sd., W. (1—1,5 l) ausgezogen und die gelbe Lsg. zur Ausscheidung des Nitrosoguanidins auf 0° abgekühlt (einige Stunden). Durch Nitroguanidin oder Zink verunreinigtes Nitrosoguanidin wird in verd. abgekühlter (0°)

Salzsäure gelöst und aus der Lsg. durch sofortiges Filtrieren in überschüssige, abgekühlte, mit NH_4Cl versetzte Sodalsg. wieder ausgeschieden. Ausbeute an reinem Präparat 36,7% vom angewandten Nitroguanidin. — Die Lsgg. des Nitrosoguanidins in verd. Mineralsäuren zersetzen sich unter Bildung von Guanidinsalzen u. Entwicklung von salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$CH_4N_4O + H_2O = CH_5N_3 + HNO_2.$$

Mit W. gekocht, zersetzt sich Nitrosoguanidin in Cyanamid (durch Polymerisierung auch Dicyandiamid, F. 205°), W. und Stickstoff nach der Gleichung:

$$CH_4N_4O = CN_2H_2 + H_2O + N_2.$$

Salze des Nitrosoguanidins: 1. *Chlorhydrat*, $CH_4N_4O.HCl$ (sehr unbeständig, verpufft beim Erhitzen, gelbes Pulver, ll. in W., A.; Rk. sauer; unl. in Ä.), erhalten durch Einleiten von trockenem HCl in absol. Ä., in welchem Nitrosoguanidin suspendiert ist. — 2. *Silberderivat*, CH_3N_4OAg (weifser, flockiger Nd., wl. in Ammoniak, ll. in Säuren; verpufft), mittels ammonakalischer Silberlsg. — 3. *Kupferderivat*, $(CH_3N_4O)_2Cu$ (rotbrauner Nd., ll. in Mineralsäuren), mittels Kupfersalzlsg. — *Nickelderivat*, $(CH_3N_4O)_2Ni$ (ziegelroter, flockiger Nd.; l. in Ammoniak, wl. in k. verd. Mineralsäuren), mittels Nickellsgg. und Natriumacetat.

Durch Übermangansäure wird Nitrosoguanidin leicht hauptsächlich zu Nitroguanidin, $CN_4H_4O_2$ (F. 230°, Nadeln), oxydiert. — Durch Reduktion (**92**. II. 402) entsteht Amidoguanidin.

Mit Hydrazinhydrat liefert Nitrosoguanidin schon in der Kälte, rascher bei 40 bis 45°, Amidoguanidin unter Entw. von Stickstoff:

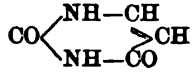
$$CH_4N_4O + H_2N{-}NH_2 = NH_2{-}CNH{-}NH.NH_2 + H_2O + N_2.$$

Bei Anwendung von 2 Mol. Nitrosoguanidin auf 1 Mol. Hydrazinhydrat geht die Rk. sehr langsam vor sich, und bildet sich hierbei durch Einw. des entstandenen Amidoguanidins auf das zweite Molekül Nitrosoguanidin *Hydrazodicarbonamidin*, $NH_2{-}CNH{-}NH{-}NH{-}CNH{-}NH_2$ (**92**. II. 402).

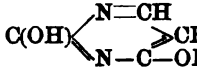
Konstitution des Nitrosoguanidins. Die Rkk. des Nitrosoguanidins lassen sich am besten durch die Formel $NH_2{-}CNH{-}NH.NO$ ausdrücken, und spricht u. a. gegen die Diazoformel $NH_2{-}CNH{-}N{:}NOH$ folgendes: 1. Nitrosoguanidin reagiert nicht mit tertiären Aminen und mit β-Naphtylamin. — 2. Das Chlorhydrat entsteht durch direkte Addition von Chlorwasserstoff. — 3. Nitrosoguanidin spaltet sehr leicht salpetrige Säure ab. — Für die angenommene Stellung der NO-Gruppe spricht u. a. das Verhalten des Amidoguanidins u. die Bildung von Hydrazodicarbonamidin. (A. **273**. 133—44. 11/2. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Edward Warmington, *Über Phenyluracil und analoge Verbindungen.* Die bei der Kondensation von Acetessigester mit Harnstoff, Thioharnstoff und Guanidin erhaltenen Prodd. sind von BEHREND für Derivate des Uracils, Formel I, gehalten worden. Es ist aber auch möglich und nach des Vfs. Verss. wahrscheinlich, dafs sie als Derivate eines Körpers der Konstitution II, also des Dioxymiazins aufgefafst werden müssen. Zur Entscheidung dieser Frage stellte der Vf. das bisher unbekannte Phenyluracil u. seine Analogen dar.

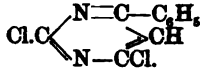
I



II



III



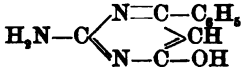
Mit Harnstoff reagiert Benzoylessigester nur in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Erwärmung auf 170°. Aus der M. schied sich nach Zusatz von A. beim Abkühlen *Phenyluracil*, $C_{10}H_8N_2O_2$, in kleinen, weifsen, bei 262,5° schm. Rhomboedern

aus. Dasselbe ist in k. W. unl., in w. A. und Eg. ll. Es ist eine schwache Säure und giebt ein Silbersalz der Formel $C_{10}H_6Ag_2N_2O_2$ und ein wahrscheinlich analog zusammengesetztes Calciumsalz; aus seinen Lagg. in Ätzalkalien wird es schon durch CO_2 ausgetrieben. Konz. HCl, Jodmethyl und Hydroxylamin sind ohne Einw. auf den Körper. Phosphorpentachlorid reagiert mit Phenyluracil unter Abspaltung von HCl und Bildung eines Körpers der Zus. $C_{10}H_8Cl_2N_2$, F. 86,5°, der als *Phenyldichlormiazin*, Formel III, aufzufassen ist. Bei Erhitzung mit Natrium in alkoh. Lsg. wird das Produkt in Phenyluracil zurückverwandelt, und dasselbe geschieht bei Erwärmung mit konz. HCl. Erhitzt man Phenyldichlormiazin mit alkohol. NH_3 im geschlossenen Rohre auf 240°, so entsteht das *salzsaure Phenyldiamidomiazin*, $C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2$. Die Base ist so stark, daſs das Salz sich aus der Lsg. in alkohol. Kalilauge zum Teil unverändert ausscheidet und ein chlorfreies Prod. nicht isoliert werden konnte.

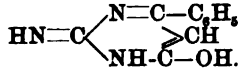
Mit Thioharnstoff reagiert Benzoylessigester bei Erhitzung der in Substanz gemischten Körper auf 170—180° unter Bildung von *Phenylthiouracil*, $C_{10}H_8N_2SO$, F. 253—254°, welches mit ammoniakalischer Silberlsg. das Silbersalz $C_{10}Ag_2H_6N_2SO$, beim Erhitzen mit konz. HCl auf 180° Phenyluracil giebt. Auch durch NH_3 läſst sich die SH-Gruppe leicht ersetzen, und es entsteht bei Erhitzung mit alkohol. NH_3 auf 155° das *Phenylimidouracil*, $C_{10}H_9N_3O$, F. 293—294°. — Diphenylsulfoharnstoff giebt mit Benzoylessigester nur *Benzoylessigsäureanilid*, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$, F. 107—109°; dieses zers. sich bei Erhitzung mit Kalilauge in Acetophenon, Anilin u. *Diphenylharnstoff*, F. 233—234°. — Ein Additionsprod. aus Benzoylessigester und Mono- oder Diphenylharnstoff darzustellen, gelang nicht.

Leichter als Harnstoff oder Thioharnstoff kondensiert sich Guanidin mit Benzoylessigester unter Bildung des von JÄGER (**91**. I. 787) dargestellten und von ihm als *Phenylimidouracil* bezeichneten Körpers $C_{10}H_9N_3O$, F. 294—295°. Neben diesem bildet sich aber ein isomeres oder tautomeres Prod. vom F. 272—274°. Das höher schm. Prod. ist fast unl. in A. u. NH_3, das vom F. 272—274° ist darin ll. Wahrscheinlich kommt einem von beiden — es ist unentschieden, welchem — die Kon-

IV



V



stitution IV, eines *Phenyldiamidomiazins*, dem anderen die Konstitution V zu. Das salzsaure Salz der bei 294° schm. Base hat F. 269°, der bei 272—274° schm. F. 276 bis 277°. Die Pikrate beider Basen schm. bei 240—241°, resp. 241—242°, beide regenerieren mit NH_3 die Base, aus der sie entstanden sind. Durch Essigsäureanhydrid werden beide Basen in das bei 248° schm. Acetylderivat verwandelt, das, aus welcher Base es auch entstanden ist, bei der Verseifung die Base von 294° liefert. Die niedriger sd. Base lagert sich also bei der Acetylierung in die höher siedende um. Andererseits erhält man aus der Base vom F. 294° durch Erhitzen mit A. oder mit alkoh. NH_3 auf 180° die Base vom F. 272°. Durch Erhitzen mit konz. HCl auf 190 bis 200° liefern beide Basen *Phenyluracil*, F. 263°, und diese Darst. des Körpers giebt eine bessere Ausbeute als die aus Benzoylessigester und Harnstoff. Durch salpetrige Säure werden die Basen vom F. 294—295° u. die vom F. 272—274° in Phenyluracil verwandelt; nur aus der ersteren bildet sich als Zwischenprod. wahrscheinlich ein Diazokörper, der nicht isoliert wurde. (Jpr. [2.] **47**. 201—21. 22/2. Leipzig.) BODL.

De Forcrand, *Konstitution der wasserhaltigen alkalischen Phenate.* Vf. hat kürzlich (S. 562) drei krystallisierte Verbb. beschrieben:

I. $C_{12}H_5NaO_2.3H_2O$ oder $C_{12}H_6O_2.NaHO_2.2H_2O$
II. $C_{12}H_5NaO_2.5H_2O$ oder $C_{12}H_6O_2.NaHO_2.4H_2O$

III. $C_{12}H_5KO_2.2H_2O_2$ oder $C_{12}H_6O_2.KHO_2.H_2O_2$,

welche durch vorsichtige Entwässerung sich in $C_{12}H_5NaO_2$ u. $C_{12}H_5KO_2$ umwandeln. Aus diesem Grunde hat Vf. den Formeln $C_{12}H_5MO_2.nH_2O_2$ vor den anderen den Vorzug gegeben, und die thermische Unters. hat zu demselben Schlufs geführt. Als Lösungswärmen in 4 l fand Vf.:

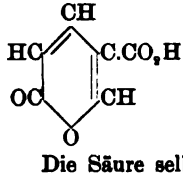
I. +0,94 Cal., II. −4,29 Cal., III. +0,12 Cal.

Hieraus folgen nun für die Bildungsgleichungen der Verbb. nach dem Additionsprozesse (Formel $C_{12}H_6O_2.MHO_2.n-1H_2O_2$) viel höhere Wärmewerte, als für diese zerfliefslichen Hydrate erwartet werden sollte, für die Bildungsgleichungen nach dem Substitutionsprozesse (Formel $C_{12}H_5MO_2nH_2O_2$) erhält man dagegen Werte von derselben Gröfsenordnung, wie sie sich allgemein bei der Hydratation zerfliefslicher Salze ergeben. Nach der Analogie mufs man also schliefsen, dafs die fraglichen Verbb. Hydrate von Na- und K-Phenolen sind und nicht Verbb. von Phenolen mit Base u. mit W. (Cr. **116**. 437—39. [27/2.*].) SACHSSE.

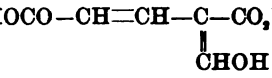
H. S. Grindley und **C. Loring Jackson**, *Über einige Derivate des Chloranils.* (Vorl. Mitteilung.) Behandelt man Tribromdinitrobenzol und verwandte Körper mit Natriummalonester oder Natriumäthylat, so wird ein Ersatz von Halogen durch Wasserstoff beobachtet. In der Hoffnung, dies zu erklären, liefsen Vff. Chloranil auf Natriumphenolat wirken und erhielten *Dichlordiphenoxychinon*, $C_6Cl_2(OC_6H_5)_2O_2$, rote Nadeln, F. 242°, dessen Hydrochinon bei 197° schm. Das Dichlordiphenoxychinon liefert mit 2 Mol. Natriummalonester unter Verdrängung der Phenoxylgruppen den *Dichlorchinondimalonester*, $C_6Cl_2(CH[COOC_2H_5]_2)O_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 132°, der mit alkohol. Lsg. von NaOH oder Na-Äthylat ein intensiv blaues Salz giebt. (B. **26**. 397—98. 13/3. [26/1.] Harvard-Univers. Cambridge U. St. America.) WAGNER.

H. v. Pechmann, *Über die Spaltungsprodukte der α-Oxysäuren.* (5. Abhandl.) *Über die Cumalinsäure.* (2. Teil.) Die Cumalinsäure, nach Vf. (**91**. II. 691) eine Laktonsäure der Zus. I, sollte durch hydrolytische Aufspaltung in die zweibasische Oxymethylenglutakonsäure (II), resp. in deren tautomere Form, die Formylglutakonsäure (III) übergehen.

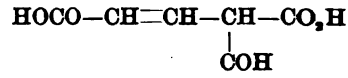
I



II



III

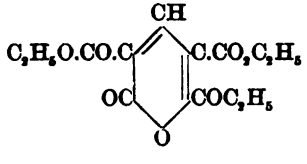


Die Säure selbst zu fassen, gelang nicht, dagegen wurden Ester derselben gewonnen. Wird Cumalinsäure (50 g, trocken) in einer Stöpselflasche mit 200 g Methylalkohol übergossen, mit trockenem Chlorwasserstoff (Wasserbad) bis zur vollständigen Lsg. behandelt, die Lsg. im HCl-Strome erkalten gelassen, auf 0° abgekühlt, mit HCl gesättigt, an einem kühlen Orte 48 Stdn. aufbewahrt etc., so resultiert *Oxymethylenglutakonsäuretrimethylester* (2-Penten-4-methenyloldisäure), $CH_3O.CO-CH=CH-C(CHOCH_3)-CO_2CH_3$ (F. 62°, farblose, glänzende Blättchen aus Ä., Lg., verd. Holzgeist), und verhält sich demnach der Cumalinsäureester in diesem Falle wie das Anhydrid einer zweibasischen Säure, zweifellos bedingt durch den sauren Charakter der Oxymethylengruppe. Dafs die Oxymethylengruppe durch A. und HCl ätherifiziert werden kann, wurde in einem besonderen Versuche durch Darst. des Äthyläthers des Oxymethylencamphers auf diesem Wege bewiesen. Der Trimethylester wird durch Natronlauge schon in der Kälte zu dem Natriumsalz des *Oxymethylenglutakonsäuredimethylesters*, $CH_3OCO-CH=CH-C(CHOH)-CO_2CH_3$ (F. 88—89°, schneeweifse,

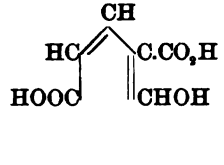
glänzende Nädelchen in x- oder gitterförmiger Gruppierung, l. in A. etc.) verseift, nur muſs die Natriumverb. sofort mit verd. Schwefelsäure (1 : 5) behandelt werden. Es nähern sich demnach die Oxymethylenverbb. in ihren sauren Eigenschaften den Carbonsäuren, indem sie leicht durch A. und HCl ätherifiziert werden, und die entstandenen Äther durch Alkalien wieder verseifbar sind. Sowohl der Trimethyl- als auch der Dimethylester (s. o.) werden durch konz. Mineralsäuren (HBr) in Cumalinsäure zurückverwandelt, woraus sich ihre Beziehung entsprechend einer δ-Oxysäure zu ihrem laktonartigen inneren Anhydrid ergiebt. — Das Verhalten der beiden Ester gegen Anilin und Methylamin (s. u.) zeigt, daſs die frühere Vermutung, der Oxymethylenester lagere sich in die tautomere Aldehydverb. um, unrichtig ist.

Derivate des Di-, resp. Trimethylesters: 1. *Benzoat*, $CH_3OCO—CH{=}CHC(CHO.COC_6H_5)—CO_2CH_3$ (F. 90°, farblose, glänzende Nadeln aus verd. Holzgeist) aus dem Dimethylester mittels Benzoylchlorid (Lsg. stets alkalisch gehalten). — 2. *Aminomethylenglutakonsäuremethylester*, $CH_3OCO—CH{=}CH—C(CHNH_2)—CO_2CH_3$ (F. 140 bis 141°, erweicht bei 135°; gelbliche, glänzende, flache Nadeln aus verd. Holzgeist, A., sd. W.), aus dem Trimethylester mittels konz. Ammoniak. — 3. *Methylaminomethylenglutakonsäuremethylester*, $CH_3OCO—CH{=}CH—C(CHNHCH_3)—CO_2CH_3$ (F. 143—144°; sintert gegen 140°, farblose Nadeln aus Holzgeist), mittels konz. Lsg. von Methylamin und Trimethylester. — 4. *Anilinomethylenglutakonsäuredimethylester*, $CH_3OCO—CH{=}CH—C(CH.NHC_6H_5)—CO_2CH_3$, dimorph a. F. 117—118°, sintert bei 107—108°, fast farblose Nadeln, Büschelchen, durch rasches Abkühlen der alkoh. Lsg. — b. F. 119—120°, gelbe Prismen, aus den farblosen Nadeln durch Stehen in der Mutterlauge gebildet, wird durch Umkrystallisieren in die farblose Modifikation verwandelt; Darst. des dimorphen Körpers u. a. aus dem Trimethyl- und dem Dimethylester durch Erhitzen mit salzs. Anilin. — 5. *Anilinomethylenglutakonsäure*, $HOCO—CH{=}CH—C(CHNHC_6H_5)—CO_2H$ (F. 120—121°, kanariengelber körniger Nd.), aus Cumalinsäurelsg. (3 Tle. in 10 Tln. h. A.) mittels Anilin (2 Tle.) nach dem Abkühlen. — 6. *Anilinomethylenglutakonsäuremonomethylester*, $HOCO—CH{=}CH—C(CHNHC_6H_5)—CO_2CH_3$ (F. 140°, gelbe Nadeln), erhalten mittels äther. Lsg. von Cumalinsäuremethylester (10 Tle.) und Anilin (6 Tle.) in 1—2 Tagen, früher (B. **17**. 2384; B. **18**. 317) als Cumalanilidsäuremonomethylester beschrieben, liefert u. a. mittels Alkalien ein Pyridinderivat. Hinsichtlich der Bildung von Pyridinderivaten aus Cumalinsäure spricht für die Annahme, daſs der Cumalinring bei Einw. von wss. Ammoniak durch Addition von W. statt von Ammoniak gespalten wird, u. a. die Thatsache, daſs die Cumalinsäure durch verd. Alkalien, ja durch W. allein mit der gröſsten Leichtigkeit geöffnet wird, und ferner, daſs die Pyridinbildung schon in stärkster Verd. bei der Cumalinsäure schon durch Einw. von 1%ig. Ammoniak stattfindet. — Die von Guthzeit und Dressel gemachte Beobachung, daſs ein anderes Cumalinderivat, der Äthoxylpyrondicarbonsäureester (IV) durch verd. Ammoniak ebenfalls sehr leicht ein Pyridinderivat liefert, läſst sich sehr gut mit der Auffassung des Vfs. vereinigen, wenn man annimmt, daſs das Ammoniak direkt mit den durch hydrolytische Spaltung entstandenen Oxysäuren (V, VI, VII) ohne vorherige Umwandlung in die tautomeren Ketoverbb. reagiert. Die Auffassung des Vfs. erklärt auch ohne weiteres die Unmöglichkeit, Cumarin durch Ammoniak in Carbostyril überzuführen.

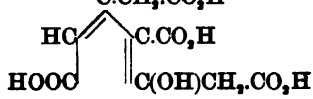
IV



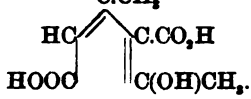
V



VI



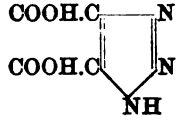
VII



(A. **273**. 164—85. 11/2. [11/11. 92.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

Eugen Bamberger und **F. Meimberg**, *Direkte Umwandlung von Anilin in Nitrobenzol.* Wie durch Chlorkalk (PRUD'HOMME, **92**. II. 575), kann auch durch $KMnO_4$ die Oxydation bewirkt werden. Ausbeute aus 48 g Anilin 3 ccm Nitrobenzol. — Oxydiert man Anilin mit Ferricyankalium, so entsteht viel schwarzer Teer und als Hauptprod. *Azobenzol.* — Aus dem Reduktionsprod. einer alkal. *Diazobenzollösung* mit Zinnoxydul (**89**. II. 598) wurde auch Hydrobenzol (als Benzidin) und Phenylhydrazin isoliert. (B. **26**. 496—97. 13/3. [2/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

J. A. Bladin, *Über die Oxydation des Azimidotoluols* (vorl. Mitt.). Oxydiert man Azimidotoluol mit alkal. $KMnO_4$-Lsg., so entsteht die erwartete *1,2,3-Triazol-4-5-dicarbonsäure:*



Blätter oder Prismen, F. 200° u. Zers., $C_4H_2N_3O_4K + H_2O$; $C_4H_2N_3O_4Na + 2H_2O$, Nadeln. (B. **26**. 545—46. 13/3. [2/3.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

Francis R. Japp und **T. S. Murray**, *Synthese von Oxazolen aus Benzoin und Nitrilen.* Löst man ein Gemisch von Benzoin mit einem Nitril in konz. H_2SO_4, so entsteht unter Abspaltung von W. ein *Oxazol*, in welchem das mit der Cyangruppe des Nitrils verbundene Alkyl die meso-Stellung einnimmt. So giebt z. B. Benzoin mit Acetonitril *αβ-Diphenyl-μ-methyloxazol*, F. 28°, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + NC.CH_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C.O \\ C_6H_5.C.N \end{matrix}\!\!>\!C.CH_3 + H_2O.$$

Aufser diesem wurden noch folgende Oxazole dargestellt: *αβ-Diphenyloxazol*, $C_{15}H_{11}NO$, F. 44°, aus Benzoin und Cyanwasserstoff, *αβ-Diphenyl-μ-äthyloxazol*, $C_{17}H_{15}NO$, F. 32°, aus Benzoin und Propionitril, *Triphenyloxazol*, $C_{21}H_{15}NO$, F. 115°, aus Benzoin und Benzonitril, identisch mit LAURENT's *Benzilam* und ZININ's *Azobenzil*. Erhitzt man *αβ*-Diphenyl-*μ*-methyloxazol mit NH_3, so wird das Ringsauerstoffatom durch die Imidogruppe ersetzt, und das entstehende *Imidazol* ist identisch mit dem von JAPP u. WYNNE dargestellten *Methyldiphenylglyoxalin*. (LChS. [2/2*]; ChN. **67**. 107—8. 3/3.) BODLÄNDER.

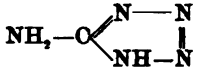
Johannes Thiele und **J. T. Marais**, *Tetrazolderivate aus Diazotetrazotsäure.* Die von J. THIELE (**92**. II. 402) beschriebene Amidotetrazotsäure (I) liefert eine Diazoverb., welche in wss. Lsg. bei 0° von selbst explodiert. Wird in stark verd. Lsg. (ca. 2%) diazotiert, so explodiert die Lsg. der Diazotetrazotsäure nicht mehr. Beim Kochen zersetzt sich die Lsg. neben wahrscheinlich etwas Oxytetrazol in Stickstoff und Cyan nach den Gleichungen:

$$2CN_6 = C_2N_2 + 5N_2.$$
$$CN_6 + H_2O = HOCN_4H + N_2.$$

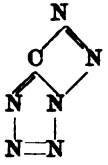
Beständiger als das freie Diazotetrazol, welches ähnlich der Diazobenzolsulfosäure vielleicht als inneres Anhydrid (II) anzusehen ist, sind seine Salze:

1. *Diazotetrazotsaures Natrium* (III), $CN_4Na.N_2ONa$ (weiſse, meist gelbliche Nädelchen, sll. in W.; Rk. stark alkalisch, verpufft nur schwach beim Erhitzen), erhalten durch Diazotieren der Amidotetrazotsäure mittels einer Lsg. von Stickstofftrioxyd in Chlf. und sofortigen Zusatz von reinem Ätznatron. Beim Eindampfen im Vakuum (80°) scheidet sich zunächst ein Natriumsalz $C_2N_{10}ONa_2 + 5H_2O$ (gelbe Blätter, explodiert sehr heftig bei ca. 170°) und bei Zusatz von absol. A. zu dem Filtrat des letzteren das Natriumsalz (III) aus.

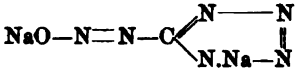
I



II



III

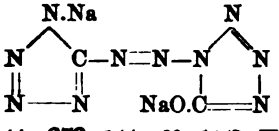


Das als Nebenprod. entstehende gelbe Salz, welches auch aus dem Natriumsalz (III) durch längeres Kochen der wss. Lsg. oder durch Einleiten von CO_2 in die sd. wss. Lsg. erhalten wird, ist vermutlich *Oxyazotetrazolnatrium* (IV). — 2. *Diazotetrazolbarium* (gelbliches Pulver, ll. in W. mit alkal. Rk.), giebt mit β-Naphtylamin und Essigsäure Nd. von Tetrazolazo-β-naphtylamin, erhalten analog dem Natriumsalz mittels Barythydrat neben groſsen Mengen des zwl., gelben, explosiven *Bariumsalzes*, $C_2N_{10}OBa + 4H_2O$.

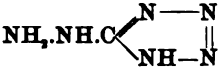
Tetrazylhydrazin. Versetzt man eine Lsg. von Amidotetrazotsäure (25,8 g) und Soda (13,6 g) in W. mit Natriumnitrit (17,65 g), tropft die Lsg. in Eis und verd. Salzsäure und gieſst die resultierende Fl. (ca. 1 l) in eine mit Eis versetzte Lsg. von 150 g $SnCl_2$ in 200 ccm rauchender Salzsäure, so tritt Reduktion zu Tetrazylhydrazin ein, welches bei Zusatz von Benzaldehyd als *Benzaltetrazylhydrazin*, $C_6H_5CH{=}N.NH.CN_4H$ (F. 235°, weiſse, glänzende Nadeln aus absol. A.; unl. in W., Chlf.; zl. in Eg.; l. in h. Nitrobenzol; ziemlich starke Säure), gefällt wird. — Salze des letzteren: 1. *Natriumsalz*, $C_8H_7N_8Na + 3H_2O$, ll. Prismen, mittels Na_2CO_3. — 2. *Calciumsalz*, $(C_8H_7N_8)_2Ca + 6H_2O$, weiſser Nd., wl. in k. W., mittels $CaCl_2$. — 3. *Bariumsalz*, $(C_8H_7N_8)_2Ba + 6H_2O$, analog dem Calciumsalz.

Mittels viel Salzsäure (25%ig) wird die Benzalverb. in Benzaldehyd u. *Tetrazylhydrazin* (V), CH_4N_8 (F. 199° unter Zers., gelbliche, harte, kuglige Krystallaggregate aus der Lsg. des Chlorhydrats mittels Natriumacetat; wl. in k. W.; ll. in h. W.; zugleich Säure und Base) gespalten. Derivate des Tetrazylhydrazins: 1. *Dichlorhydrat*, $CN_8H_4.2HCl$ (F. 176°, weiſse Nadeln, ll. in W.). — 2. *Methyltetrazylpyrazolon* (VI), $C_5H_6N_6O$ (F. 215° unter Zers., weiſse Nädelchen, stark sauer; mit Fe_2Cl_6 braunviolett, bei starker Verdünnung violett; mit $NaNO_2$ intensiv gelb), mittels Acetessigester (Überschuſs, Kochen).

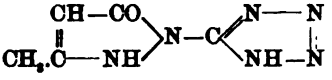
IV



V



VI



(A. **273**. 144—60. 11/2. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Mazzara, *Asymmetrischer Dibenzylthioharnstoff.* PATERNO und SPICA haben (**76**. 213) mit Kaliumrhodanat und Dibenzylaminchlorhydrat eine Substanz erhalten, die sie als asymmetrischen Dibenzylthioharnstoff beschrieben haben. SALKOWSKI hat (**91**. II. 752) angegeben, daſs der symmetrische Dibenzylthioharnstoff von STRAKOSCH

nicht bei 114° schm., sondern bei 148°, und daſs der asymmetrische Monobenzyl- u. Dibenzylthioharnstoff von PATERNO und SPICA nichts weiter als das Rhodanat von Benzyl-, bez. Dibenzylamin sei. Um diese Widersprüche aufzuklären, hat Vf. die folgenden Verss. angestellt. Läſst man äquimolekulare Mengen von Thiophosgen u. Dibenzylamin auf einander wirken, so erhält man Dibenzylaminchlorhydrat und das Chlorid der *Dibenzylthiocarbaminsäure*, F. 49—50°:

$$CS{<}^{Cl}_{Cl} + 2\,NH(C_7H_7)_2 = CS{<}^{N(C_7H_7)_2}_{Cl} + NH(C_7H_7)_2HCl.$$

Durch Einw. von Ammoniak auf das Dibenzylthiocarbaminsäurechlorid entsteht dann der *Dibenzylthioharnstoff* in farblosen, in A. l. Blättchen, die zwischen 134—135° schm.:

$$CS{<}^{N(C_7H_7)_2}_{Cl} + 2NH_3 = NH_4Cl + CS{<}^{N(C_7H_7)_2}_{NH_2}.$$

Der F. des asymmetrischen Dibenzylthioharnstoffs entspricht dem von SALKOWSKI angegebenen 141°, nicht. Aus diesem Grunde wiederholte Vf. die Verss. von SALKOWSKI und andererseits die von PATERNO und SPICA, indem er sich genau an die Vorschriften dieser Autoren hielt. Die Resultate waren folgende:

Durch Einw. einer warmen wss. Lsg. von Rhodanwasserstoffsäure auf Dibenzylamin erhält man das Rhodanat, das sich beim Erwärmen in farblosen, nadelförmigen Krystallen oder in Blättchen, je nach der Konzentration der Fl. abscheidet. Es schm. bei 156—157° und nicht bei 164—165°, wie SALKOWSKI sagt. Dasselbe Rhodanat erhält man auch bei Einw. von Dibenzylaminchlorhydrat auf K-Rhodanat. Beide Präparate geben in wss. Lsg. mit Ferrisalzen eine nicht sehr starke Rotfärbung. Erwärmt man nach SALKOWSKI das trockne Dibenzylaminrhodanat zuerst auf seinen F. und erhält es dann 5—6 Stunden lang auf 140°, so erfolgt eine teilweise Umwandlung in eine Verb., die nach dem Waschen mit h. W. und nach Umkrystallisation aus wss. A. nadelförmige, farblose Krystalle bildet, die bei 134—135° schm. und nicht, wie SALKOWSKI sagt, bei 141°. Die Substanz hat die Zus. des Dibenzylthioharnstoffs und ist mit dem obigen Produkt aus Thiophosgen identisch. Mit Eisenchlorid giebt der Thioharnstoff keine Färbung, und in W. ist er viel weniger l. als das Rhodanat.

Erwärmt man den trocknen Thioharnstoff, F. 134—135°, der mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, noch länger auf 140°, so verwandelt er sich teilweise in das Rhodanat zurück. Die Rk., durch welche der Thioharnstoff aus dem Rhodanat entsteht, ist also bei derselben Temperatur umkehrbar. — Bei der Darst. des Dibenzylaminrhodanats erhielt auch Vf. wie SALKOWSKI einige bräunliche Öltröpfchen, aus denen bei 110° schm. Krystalle gewonnen werden konnten. Die Substanz konnte ihrer geringen Menge wegen nicht analysiert werden, sie besteht aber keinenfalls aus α-Dibenzylthioharnstoff, wie SALKOWSKI meint. (Gz. **23**. I. 37—43. 7/2. Padua.)

SACHSSE.

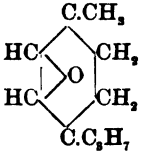
Paul Fritsch, *Über den Acetalylphenylharnstoff*. Entsteht aus Acetalamin und Phenylcyanat, $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Nadeln aus h. W., F. 55°, u. geht beim Erwärmen mit 6 Tln. verd. H_2SO_4 (1 : 2) in $CO{<}^{C_6H_5.N}_{H.N}{=}^{CH}_{CH}$ über, dessen in W. kl. Methylverb. bei 216° schm. (B. **26**. 427—28. 13/3. [13/2.] Rostock. Univ.-Lab.)

WAGNER.

A. Etard, *Aldehyd der Terpene*. Vf. hat seine Methode zur Synthese aromatischer Aldehyde (**80**. 228) mittels Chromylchlorid auf Terpene angewandt. Das angewandte Camphen erhielt Vf., indem er festes Terebentenhydrochlorid, das mit überschüssiger, fein gepulverter Bleiglätte innig gemischt war, 24 Stunden auf 110° erhitzte. Nach

der Dest. erhält man dann einen festen Körper, der bei 45° schm., bei 156° sd. und kein Drehungsvermögen zeigt. Dieses Camphen verbindet sich in Schwefelkohlenstofflsg. mit Chromylchlorid zu $C_{10}H_{16}.2CrO_2Cl_2$. Der abgesaugte Nd. wird mit seinem 3—4fachen Volum W. aufgenommen. Sobald die sehr lebhafte Rk. sich beruhigt hat, schüttelt man mit Schwefelkohlenstoff oder Ä., die den Aldehyd l. und beim Verdampfen zurücklassen. Der rohe Aldehyd giebt mit Na-Disulfit eine krystallinische Verb., die man leicht reinigen kann, und die sich durch einfache Dest. mit Wasserdämpfen zerlegen läfst.

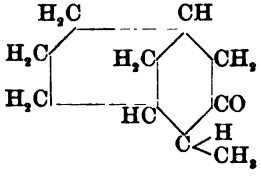
Der *Camphenaldehyd*, $C_{10}H_{14}O$, hat die Konsistenz u. das Aussehen von Campher und zeigt auf W. drehende Bewegungen. Mit Silbersalzen giebt der Aldehyd einen Silberspiegel, u. an der Luft oxydiert er sich zu *Camphensäure*. Der mit der daraus entstehenden Säure gemischte Aldehyd hat die Eigenschaft, sich zu verflüssigen, und die Oxydation erfolgt so rasch, dafs es schwierig ist, einen bestimmten F. und K. anzugeben. Beobachtet wurde F. 67° und K. 220°, Drehungsvermögen war nicht vorhanden. *Camphensäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, bildete eine krystallinische M., die bei 65° schm. und bei 263—264° sd., sie ist in h. W. l., ihre Salze von Mg, Ba, Ca, Mn sind l., die Salze von Pb, Zn, Cd, Ag sind weifse Ndd. Destilliert man die Säure mit Kalk, so erhält man Gase der C_nH_{2n}-Reihe, Wasserstoff und flüssige KW-stoffe ohne festen K. zwischen 80 u. 230°. Nach diesem Verhalten ist die Camphensäure kein Benzoësäure-, sondern ein Propionsäurederivat, u. ihre Formel mufs $CH_3.C_6H_6.CH<^{CH_3}_{CO_2H}$ geschrieben werden. Nach ihren Eigenschaften nähert sich die Säure der p-Methylhydratropasäure von MILLER und RHODE (**90**. I. 967). Oxydiert man Camphen mit anderen Mitteln, so erhält man Campher, in welchem ein Carbonyl angenommen wird. Die Verss. mit dem Camphenaldehyd zeigen nun, dafs die Terpennatur einer Substanz die hauptsächlichsten Eigenschaften der Aldehyde durchaus nicht verhüllt. Wenn also im Campher die durch Aldehyd- oder Ketonfunktion bedingten Eigenschaften zum grofsen Teile fehlen, so mufs man annehmen, dafs diese Funktionen ganz fehlen und durch eine verwandte Funktion ersetzt sind. Hiernach stellt Vf. die nebenstehende Formel für den Campher auf, die der BRÜHL'schen verwandt ist, und die die bekannten Eigenschaften des Camphers zum Ausdruck bringt.



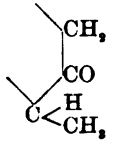
Die Darst. der Aldehyde, die dem Rechts- oder Linksterebenten entsprechen, erfolgt ebenso wie aus dem Camphen. Die Einw. ist lebhafter, und die Reinigung weniger leicht, da diese Aldehyde flüssig sind, dagegen kann man sie auch leicht in gröfseren Mengen erhalten. Das Terebenten (Linkspinen) verwandelt sich in einen Aldehyd, der eine ölige Fl. von angenehmem Geruch bildet, K. 205—207°, D_{22}. 0,96, linksdrehend wie seine Muttersubstanz. Der Aldehyd reduziert Siibersalze, reagiert auf Phenylhydrazin und giebt mit Fuchsin u. schwefliger Säure eine violette Färbung. (Cr. **116**. 434—36. [27/2.*].) SACHSSE.

G. Oddo, *Camphergruppe*. Die vom Vf. bereits früher (**92**. I. 533) vorgeschlagene Konstitutionsformel I des Camphers enthält als eine ihrer charakteristischsten Gruppen die Gruppe II

I



II



Um diese Gruppierung zu beweisen, scheint der folgende Weg der geeignetste zu sein. Man kennt von dem Campher die folgenden, nach und nach eintretenden Umwandlungen: Campher und Na giebt Natriumcampher und CO_2, Camphocarbonsäure und Br_2 giebt Bromocamphocarbonsäure, die sich leicht in CO_2 und gewöhnlichen Bromcampher zers. Das Br mufs daher in dem Mol. eine vom Carbonyl und Na verschiedene Stellung einnehmen. Man weifs ferner, dafs der Bromcampher mit dem Na in Toluollösung einen Natriumcampher giebt, und BRÜHL hat neuerdings (**92**. I. 197) gezeigt, dafs auch dieser Natriumcampher mit CO_2 Camphocarbonsäure giebt, ohne zu untersuchen, ob diese mit der vorigen identisch oder isomer sei. Die Camphocarbonsäure ist endlich von BAUBIGNY in Toluollösung und von BRÜHL in äther. Lsg. aus Campher mit sehr verschiedener Ausbeute dargestellt worden. Vf. hat nun untersucht, ob die aus dem Campher und dem Bromcampher dargestellten Camphocarbonsäuren identisch oder isomer wären. Als Resultat stellte sich heraus, dafs nach den Methoden von BAUBIGNY und BRÜHL (Einw. von Na und CO_2 auf Campher in Toluol-, bezw. äther. Lsg.) dieselbe Camphocarbonsäure, F. 125—126°, erhalten wird. Dieselbe Säure entsteht auch bei Einw. von Na und CO_2 auf Bromcampher in Toluollösung. Man kann indes die Einw. von Na u. CO_2 nicht einfach nach den Gleichungen:

$$C_{10}H_{15}BrO + Na_2 = C_{10}H_{15}NaO + NaBr$$
$$C_{10}H_{15}NaO + CO_2 = C_{10}H_{15}O.CO_2Na$$

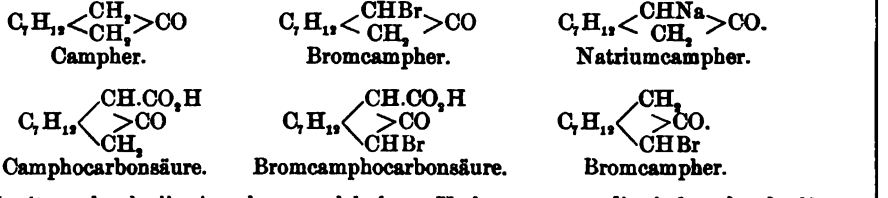
erklären, weil man durch dieselben nicht die Erklärung für die Bildung beträchtlicher Mengen von Borneol u. Campher findet. Aufserdem findet sich noch eine Substanz, für die sich nach einigen Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $(C_{10}H_{15}O)_2$ ergiebt.

Die *Bromcamphocarbonsäure* erhält man am besten durch Einw. von Br auf die Lsg. der Camphocarbonsäure in absol. A., die Ausbeute ist theoretisch. Sie bildet kleine prismatische Nadeln, die bei 109—110° schm. Die Bromcamphocarbonsäure, aus drei verschiedenen Präparaten von Camphocarbonsäure bereitet, hatte dieselben krystallographischen Eigenschaften u. denselben F. Kocht man Bromcamphocarbonsäure mit W., so zerfällt sie in Bromcampher und CO_2:

$$C_{10}H_{14}BrO.CO_2H = C_{10}H_{15}BrO + CO_2.$$

Bei der Zers. dreier Proben von Bromcamphocarbonsäure erhielt Vf. immer denselben gewöhnlichen Bromcampher, F. 76°. Es ist also bewiesen, dafs die Camphocarbonsäuren nach BAUBIGNY und BRÜHL aus Campher und die Carbonsäure aus Bromcampher identisch sind. Geht man von dem gewöhnlichen Bromcampher aus, durch Natriumcampher, Camphocarbonsäure und Bromcamphocarbonsäure, so kommt man zu demselben Bromcampher zurück, von dem man ausgegangen ist.

Diese Thatsache läfst sich in zwei Weisen erklären. Erstlich durch die Annahme, dafs das Camphermolekül symmetrisch zum Carbonyl gestellt ist, wie aus folgenden Schemata hervorgeht:



Zweitens durch die Annahme molekularer Umlagerungen, die indes durch die vom Vf. vorgeschlagene Konstitutionsformel überflüssig ist. (Gz. **23**. I. 70—85. 7/2.)

SACHSSE.

P. Cazeneuve, *Einwirkung der alkalischen Alkoholate auf Camphersäureanhydrid und einige andere Anhydride.* (BPar. [3.] **9**. 90—94. 5/2.) — C. **93**. I. 535.) SACHSSE.

G. Oddo, *Camphergruppe.* V. MEYER und seine Schüler haben gezeigt, daſs die salpetrige Säure auf den Acetessigester unter Bildung dreier verschiedener Prodd. einwirken kann: 1. *Isonitrosoacetessigester*, $CH_3.CO.C(NOH).CO_2.C_2H_5$. 2. *Nitrosoaceton*, $CH_3.CO.CH(NOH)$. 3. *Nitrosopropionsäure*, $CH_3.C(NOH).CO_2H$. Die Bildung dieser drei Prodd. erfolgt unter verschiedenen Bedingungen. Wenn die CH_2-Gruppe im Molekül zwischen dem Carbonyl u. Carboxyl steht, und die Ketonsäure als Äther vorhanden ist, so zersetzt sich das Molekül nicht, und es werden nur die beiden H-Atome von CH_2 durch die Isonitrosogruppe ersetzt. Wenn dagegen die Ketonsäure frei ist, so erfolgt Entwicklung von CO_2, Eintritt von NOH und Bildung eines Nitrosoketons. Hat man endlich statt CH_2 eine substituierte Gruppe $CH(C_nH_m)$, so erfolgt je nach Umständen neben Einführung der Isonitrosogruppe Keton- oder Säurespaltung. Da die Camphocarbonsäure als β-Ketonsäure angesehen werden kann, so untersuchte Vf. die Einw. von salpetriger Säure darauf, die die Entstehung des Isonitrosocamphers von CLAISEN u. MANASSE voraus sehen lieſs (vergl. **89**. I. 472). Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung, doch entsteht durch weitere Einw. der salpetrigen Säure auf den Isonitrosocampher noch Campher-o-chinon. Beide Rkk. verlaufen nach folgenden Gleichungen:

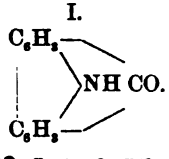
$$\text{I.}\quad C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH.CO_2H\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + NaNO_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C{=}NOH\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + NaHCO_3.$$

$$\text{II.}\quad C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C{-}NOH\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + HNO_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + N_2O + H_2O.$$

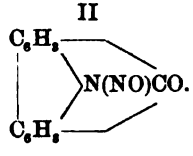
Die Rk. zeigt, daſs in der Camphocarbonsäure, die sich gegen salpetrige Säure ganz wie die β-Ketonsäuren verhält, die $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO_2H\\ |\\ CO\end{matrix}$-Gruppe existieren muſs, und sie bildet einen neuen Beweis für die Ketonfunktion des O im Campher. (Gz. **23**. II. 85—90. 7/2.) SACHSSE.

D. Bizzarri, *Carbazokridin* (vergl. **90**. II. 552; **91**. II. 755; **92**. I. 168). *Die Oxydation des symmetrischen m-Phenylcarbazokridins* wird wegen dessen Schwerlöslichkeit in W. in Essigsäurelsg. durch Permanganat vorgenommen. Das Prod. besteht aus kleinen, gelben, in W. unl. Krystallen, die bei 177° schm. und die Zus. $C_{13}H_7NO$ haben, die der Formel eines *Diphenylenimidoketons (Carbazokridons)* I entspricht. Durch Einw. von K-Nitrit auf die essigsaure Lsg. des Ketons erhält man goldgelbe Krystalle des *Diphenylennitrosoimidoketons*, II, die bei 128,5° schm. und bei höherer Temperatur unter teilweiser Zers. sublimieren. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Keton erhält man endlich *Diphenylenacetylimidoketon*, III.

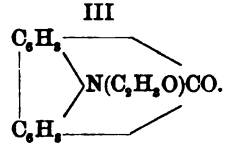
I.



II



III

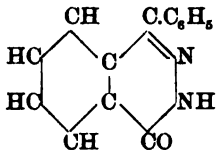


(Gz. **23**. I. 1—9. 7/2. Turin.) SACHSSE.

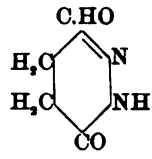
R. v. Rothenburg, *Über Benzo-3-phenylpyridazolon.* Opiansäure giebt bekanntlich mit Phenylhydrazin die Verb. $(CH_3O)_2.C_6H_2<\begin{matrix}CH:N\\ |\\ CO.N.C_6H_5\end{matrix}$, ebenso verhält sich

Bromopiansäure und Nitroopiansäure. Ähnlich entsteht aus o-Benzoylbenzoësäure u. Hydrazin das *Benzo-3-phenylpyridaxolon*, I, Nadeln aus A., F. 232°. Hierbei bezeichnet man den ein CH_2 mehr als das Pyrazolon enthaltenden Ring II, als *Pyridaxolon*. Mit Methyljodid und Methylalkohol im Rohr bei 100° entsteht Benzo-1-methyl-3-phenylpyridaxolon, $C_{15}H_{12}N_2O$, Blättchen aus W., F. 153°. (B. **26**. 417—19. 131

I



II



[23/2.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

Hermann Decker, *Zur Geschichte der Chinoliniumbasen*. Ohne neues, experimentelles Beweismaterial zu bringen, bespricht der Vf. die Punkte, in denen die Auffassung von ROSER (S. 29) von der seinigen (**92**. I. 711) abweicht. Die Ausführungen des Vfs. lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. — Eine Zusammenstellung der Analysenzahlen von KICHELHAYN und GABRIEL, „mit denen es seine Bewandnis haben muſs", mit den aus den unrichtigen Formeln von CLAUS und aus der Chinolonformel berechneten ergiebt, daſs die gefundenen Zahlen nur mit ersteren übereinstimmen, von den letzteren aber erheblich abweichen. (Jpr. [2.] **47**. 222—37. 224) BODLÄNDER.

Albert Fernau, *Über Isocarbostyril*. Beim Erwärmen von Isochinolin mit $^1/_4$ des Gewichts an Kalium, zuerst einige Stunden auf dem Wasserbade, schlieſslich im Ölbade bei ca. 170°, wird nicht, wie man erwarten sollte, Diisochinolyl, sondern Isocarbostyril gebildet. Zur Reindarstellung desselben löst man das Reaktionsprodukt zunächst in absol. A., um noch vorhandenes Kalium zu zerstören, verdunstet die Lsg., verteilt den Rückstand in W. und schüttelt mit Ä. aus. Nach Verjagen desselben hinterbleibt ein Öl, aus welcher sich Krystalle (a) abscheiden. Wird das rückständige Öl destilliert, so erhält man zunächst eine ölige Fraktion 225—240°, bei ca. 400° gehen dann neue Partien des Körpers (a) über. Derselbe ist Isocarbostyril. Aus h. A. umkrystallisiert, bildet dasselbe farblose, prächtig glitzernde, lange Nadeln vom F. 209° (unkorr.). Es ist unzersetzt flüchtig, sublimiert bereits unter F., ist in kaltem W. swl., etwas mehr in kochendem, ll. in h. A., Bzl., Chlf. und Ä., unl. in Lg. Bei langsamem Verdunsten der alkoh. Lsg. erhält man wohl ausgebildete, monokline Tafeln. Bestätigt wurde die Zus. durch die Molekulargewichtsbestimmung im EYKMAN'schen Depressimeter und Analyse des Platinchloriddoppelsalzes. Bei der Destillation mit Zn-Staub erhielt Vf. Isochinolin wieder. Durch Einw. von Jodmethyl und Kali entstand der Pseudomethyläther, eine strahlig krystallinische Masse vom F. 54°, K. über 300°. Derselbe ist unl. in W. und A., ll. in A., Ä. und Bzl. Da beim Erhitzen mit HJ nach ZEISEL keine Spaltung erfolgte, liegt der Körper $C_9H_6ON{-}CH_3$ vor. Das $HgCl_2$-Doppelsalz scheidet sich beim Versetzen der salzs. Lsg. des Äthers mit $HgCl_2$-Lsg. als weiſses Krystallpulver aus, in W. zll. vom F. 131° (unkorr.). Durch Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz des Isocarbostyrils wurde der wahre Äther als ein bei ca. 240° siedendes Öl erhalten. Das $HgCl_2$-Doppelsalz desselben hat F. 156° (unkorr.) und ist in W. wenig löslich. Das vom Vf. erhaltene Isocarbostyril ist identisch mit dem von BAMBERGER erhaltenen Prod., für welches die α-Stellung der OH-Gruppe sicher ist. Die Bildung desselben erfolgt wahrscheinlich in der Weise, daſs die Kaliumverb. des Isochinolins unter Hydrierung eines anderen Teiles desselben sich bildet, und diese K-Verb. Sauerstoff anlagert. In der That vermag auch Isochinolin selbst, mit HCl-Salz gemischt, in höherer Temperatur Sauerstoff anzulagern, unter Bildung von Isocarbostyril. Auch entstehen in der That bei dem ersteren Prozeſs hydrierte Chinoline, welche in der oben erwähnten, öligen

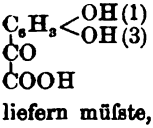
Fraktion, 232—240°, sich vorfinden. Hauptsächlich scheint Tetrahydroisochinolin zu entstehen, welches in ein Nitrosamin übergeführt werden konnte. Die Ausbeute an Isocarbostyril beträgt nach Zurückgewinnung des unveränderten Isochinolins etwa 30—35% von demselben. (MCh. **14**. 59—71. [5/1.*] I. Chem. Lab. Univ. Wien.)
MUHLERT.

J. Herzig, *Studien über Quercetin und seine Derivate. VIII.* **J. Herzig** und **Th. v. Smoluchowski**, *Zur Konstitution des Fisetols.* Dasselbe entsteht bekanntlich (**91**. II. 307) neben Protocatechusäure (resp. die Diäthylderivate beider Substanzen) bei der Einw. von alkoh. Kali auf Fisetin gemäfs der Gleichung:

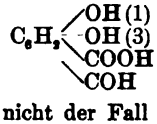
$$C_{15}H_{10}O_6 + 2H_2O = C_7H_6O_4 + C_8H_8O_4.$$

Es wurde schon früher nachgewiesen, dafs das Fisetol ein Resorcinderivat ist, und dafs es mit Phenylhydrazin reagiert. Vff. haben nun weiter zunächst die *Verbindung des Methylfisetols mit Phenylhydrazin* dargestellt, indem sie Methylfisetol in alkoh. Lsg. mit 3 Teilen Phenylhydrazin 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzten, den A. abdestillierten, den Rückstand ansäuerten u. mit Ä. extrahierten. Das nach Verjagung desselben hinterbleibende, allmählich krystallisierende Öl bildet, aus A. umkrystallisiert, gelbliche, glänzende Blätter vom F. 55—57°, in kaltem A. zwl., von der Zus. $C_{16}H_{18}O_3N_2$. Die *Verbindung des Äthylfisetols mit Hydroxylamin* erhielten Vff., indem sie dasselbe in 50%igem A. gelöst mit 3 Teilen HCl-Hydroxylamin und der entsprechenden Menge K_2CO_3 versetzten, 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen liefsen und dann 6 Stunden im Wasserbad erwärmten. Auf dieselbe Weise, wie das Phenylhydrazid gereinigt, bildet das Oxim, aus verd. A. umkrystallisiert, schöne weifse Nadeln vom F. 105—107°. Interessante Aufschlüsse über die Konstitution des Fisetols ergab die *Oxydation des Diäthylfisetols mit Kaliumpermanganat*, in der Weise ausgeführt, dafs dasselbe in der Kälte in Kalilauge gelöst u. mit einer Lsg. von $1^1/_2$ Teilen $KMnO_4$ in W. versetzt wurde. Neben viel (30 bis 50%) unzersetztem Äthylfisetol wurden zwei Körper erhalten, ein in W. leichter löslicher vom F. 65—68°, der sich als Monoäthylresorcylglyoxylsäure erwies, und ein Körper F. 152—154°, eine Monoäthylresorcylsäure. Erstere reagiert mit Hydroxylamin und nimmt, mit Kali und Jodäthyl behandelt, noch ein Äthyl auf. Mit A. und HCl erhält man einen Ester, der, verseift, wieder die Muttersubstanz liefert.

I

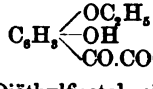


II

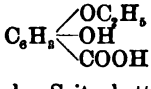


Die Säure hat offenbar die Konstitution (I) (wobei die Äthoxylgruppe vorläufig unberücksichtigt ist). Die noch mögliche Formel (II) erscheint ausgeschlossen, da diese Verb. bei weiterer Oxydation eine Dicarbonsäure liefern müfste, was nicht der Fall ist. Die bei der Oxydation des Äthylfisetols noch erhaltene Monoäthylresorcylsäure entsteht offenbar durch weitere Oxydation der Glyoxylsäure. Sie bildet sich bei gelinder Oxydation nur in untergeordneter Menge. Über die Stellung des Carboxyls konnte noch nichts Sicheres ermittelt werden.

Die Entstehung der Körper:

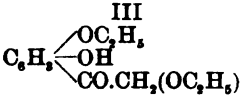


und



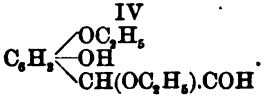
zeigt, dafs im Diäthylfisetol eine Äthylgruppe in der Seitenkette vorhanden war. Für dasselbe sind, mit Berücksichtigung der eingangs erwähnten Erfahrungen, die zwei Formeln möglich:

III



und

IV



IV erscheint aber ausgeschlossen, da eine derartige Verb. bei vorsichtiger Oxydation zunächst eine Säure mit der Gruppe $-CH(OC_2H_5).COOH$ liefern müfste, welche auf keine Weise erhalten werden konnte. Auch wurde bei Oxydation von Triäthylfisetol mit der berechneten Menge Chroms. in essigs. Lsg. nur unveränderte Substanz wiedergewonnen, während nach Formel (IV) eine Säure hätte entstehen müssen. Wie man sich nun die Zersetzung des Fisetins, resp. seines Tetraäthylderivates in die diäthylierten Verbb., Protocatechusäure und Fisetol, zu denken hat, woraus sich die Konstitution des Fisetins selbst ergeben würde, darüber hoffen Vff., demnächst berichten zu können. (MCh. **14**. 39—52. [5/1.*] I. Chem. Lab. Univ. Wien.)
MUHLERT.

J. Herzig, *Studien über Quercetin und seine Derivate. IX.* **J. Herzig** und **Th. v. Smoluchowski**, *Über die Formel des Quercitrins.* Die früher vom Vf. (MCh. **6**. 863) bei der Analyse des Quercitrins nach der KOPFER'schen Methode gefundenen Zahlen stimmten nicht mit den von LIEBERMANN und HAMBURGER erhaltenen (B. **79**. 1178) überein, so dafs es ungewifs blieb, ob die Rhamnose in demselben als $C_6H_{12}O_5$ oder als Hydrat $C_6H_{14}O_6$ vorhanden sei. Nachdem Vf. nun gefunden hatte, dafs die Analyse der Rhamnose nach der KOPFER'schen Methode stets zu niedrige Zahlen gab, hat er die Analyse des Quercitrins wiederholt und findet jetzt in Übereinstimmung mit LIEBERMANN Zahlen, welche für die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ stimmen. Die Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Rhamnose verläuft demnach nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{22}O_{12} = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6.$$

Das Studium des LIEBERMANN'schen Tribromquercetins, welches allein noch nicht mit der Quercetinformel $C_{15}H_{10}O_7$ in Einklang steht, haben Vff. begonnen. (MCh. **14**. 53—55. [5/1.*] I. Chem. Lab. Univ. Wien.)
MUHLERT.

J. Herzig, *Notiz über Methylbrasilin.* Bei dem Studium der Einw. von alkoh. Kali auf das Methylbrasilin von SCHALL und DRALLE fand Vf., dafs dieser Körper nicht die ihm von jenen Forschern zugeschriebene Zus. eines Tetramethylbrasilins, sondern die eines Trimethylbrasilins, $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3$, hat. Es geht dies schon aus der Elementaranalyse, mit Evidenz aber aus der nach ZEISEL ausgeführten Methoxylbestimmung hervor. Da eine Reihe tetraacetylierter Derivate für das Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen im Brasilin spricht, während tetraalkylierte Derivate bisher nicht erhalten werden konnten, so scheint hier der schon öfter beobachtete Fall (GRAEBE u. EICHENGRÜN, **92**. II. 72; KOSTANECKI u. SCHMIDT (MCh. **12**. 320), HERZIG, MCh. **5**. 72; **9**. 548; **12**. 161 und 177) vorzuliegen, dafs gewisse acetylierbare Hydroxylgruppen nicht mehr alkylierbar sind. Vf. hat bisher vergebens versucht, den Trimethylester zu acetylieren, SCHALL und DRALLE werden diese Verss. fortsetzen. (MCh. **14**. 56—58.)
MUHLERT.

Th. Waage, *Saponinpflanzen.* An eine frühere Arbeit des Vfs. (S. 100) hat GRESHOFF (S. 215) einige Bemerkungen geknüpft, die die Angaben WAAGE's teils ergänzen, teils bemängeln. Es handelt sich dabei um die Frage, ob gewisse Pflanzen saponinhaltig sind oder nicht. Vf. widmet den fraglichen Fällen noch einige Erörterungen, in der Hoffnung, dadurch zur weiteren Unters. den Anstofs zu geben. (PCH. **34**. 134—35. 9/3.)
SACHSSE.

Wyndham R. Dunstan und **E. F. Harrison**, *Beiträge zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide. Teil IV. Über Isakonitin (Napellin).* (Forts. zu **92**. I. 713.) Das neben Akonitin in den Wurzeln von Aconitum napellus aufgefundene, als *Napellin* bezeichnete Alkaloid (**92**. I. 632), wurde weiter untersucht. Es kommt in den Wurzeln in ebenso grofser Menge vor, wie das Akonitin, zuweilen in gröfserer. Seine Trennung vom Akonitin beruht auf der gröfseren Löslichkeit des letzteren in Ä., von den

meisten Verunreinigungen läßt sich Napellin dadurch trennen, daß es in Chlf. ll. ist. Die letzte Reinigung erfolgt durch Umkrystallisierung des salzsauren Salzes. Das Alkaloid ist dem Akonitin isomer, und die Vff. bezeichnen es von jetzt ab als *Isakonitin*. Isakonitin wurde bisher nur in Form eines farblosen, brüchigen Firnis erhalten; es ist ll. in A. und Chlf., zl. in Ä., wl. aber leichter l. als Akonitin in W. Die alkoh. Lsg. ist schwach rechtsdrehend. Das *salzsaure* Salz, $C_{33}H_{45}NO_{12}.HCl + H_2O$, krystallisiert aus W. in Rosetten und ist in A. l. Die wss. Lsg. schmeckt intensiv bitter und ist fast ebenso stark linksdrehend, wie das Akonitinsalz, $[\alpha]_D = -28{,}74°$. Die Krystalle des *Brom-* und *Jodhydrats* sind ähnlich, aber wasserfrei. Letzteres Salz hat $[\alpha]_D = -26{,}94°$.

Isakonitin unterscheidet sich vom Akonitin und den meisten übrigen Alkaloiden wesentlich durch sein Verhalten gegen Goldchlorid. Ein Aurichlorid wurde bisher nicht erhalten; mischt man Lsgg. des Chlorhydrats und von Goldchlorid, so entsteht, wie beim Akonitin, ein gelber, amorpher Nd. Krystallisiert man diesen aus A., so erhält man fast farblose Krystalle von *Aurochorisakonitin*, $C_{33}H_{44}(AuCl_2)NO_{12}$. Es ist also ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe $AuCl_2$ ersetzt worden. Das einzige bisher bekannte Alkaloidderivat dieses Typus ist das vor kurzem (S. 395. 537) von DUNSTAN und SHEPHEARD beschriebene Aurochlorcaffeïn. Von letzterem unterscheidet sich das Aurochlorisakonitin dadurch, daß es durch HCl nicht in das Golddoppelsalz zurückverwandelt wird. Durch Erhitzung mit Mineralsäuren oder im geschlossenen Rohr mit W. oder bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien wird Isakonitin allmählich in Akonin und Benzoësäure nach der Gleichung:

$$C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_{26}H_{41}NO_{11} + C_7H_6O_2$$

verseift. Die Produkte und ihre Menge sind dieselben, wie bei der Hydrolyse des Akonitins.

Die von **Cash** ausgeführte physiologische Unters. des Isakonitins ergab, daß es sich vom Akonitin wesentlich unterscheidet. Es ruft nicht den dem Akonitin eigenen prickelnden Geschmack auf der Zunge hervor. Isakonitin ist ein sehr schwaches Gift, u. ungleich größere Mengen als vom Akonitin müssen kleinen Tieren gereicht werden, um eine toxische Wirkung hervorzubringen; die letztere ist im wesentlichen von der des Akonitins verschieden. — Das neue Alkaloid ist von den in älteren Unterss. als Napellin bezeichneten Gemischen amorpher Alkaloide verschieden. Es unterscheidet sich auch vom Pikrakonitin von WRIGHT. (LChS. [2/2.*]; ChN. **67**. 106 bis 107. 3/3.) BODLÄNDER.

Wyndham R. Dunstan und **Francis H. Carr**, *Beiträge zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide. Teil V. Die Zusammensetzung einiger Akonitsorten des Handels.* (Forts. zu vorst. Ref.) Eine Reihe Akonitsorten englischer und anderer Herkunft, die nach Prüfung von J. W. L. THUDICHUM in ihrer toxischen Wirkung sehr variierten, indem einige fast wirkungslos waren, und andere sehr giftig, wurden von den Vff. chemisch untersucht. Nach den in den früheren Mitteilungen angegebenen Methoden wurden Akonitin, Isakonitin, Hemiisakonitin und Akonin isoliert und quantitativ bestimmt. Die Methode von WRIGHT, nach welcher die bei der Hydrolyse von Akonitin entwickelte Benzoësäure bestimmt wird, ist wertlos, da auch Isakonitin bei der Hydrolyse Benzoësäure liefert. Von 16 Proben „Akonitin aus A. napellus" waren die meisten amorph; sie enthielten meist wenig oder gar kein Akonitin u. bestanden hauptsächlich aus Akonin, Isakonitin und Hemiisakonitin, die, wenn überhaupt, nur sehr wenig giftig sind. Von den krystallisierten Proben waren nur zwei rein, die meisten mit mehr oder weniger amorphem Alkaloid verunreinigt. Die Salze bestanden hauptsächlich aus Isakonitinsalzen. In Zukunft sollte nur reines Akonitin verschrieben werden, und solches wird jetzt in den Handel gebracht. (LChS. [2/2.*]; ChN. **67**. 107. 3/3.) BODLÄNDER.

W. Majert und **A. Schmidt**, *Piperazin.* Um manche Irrtümer aufzuklären, die durch Verwechslung des Piperazins der Vff. mit den Präparaten von v. HOFMANN und LADENBURG sich in die Litteratur eingeschlichen haben, geben die Vff. eine Beschreibung der Eigenschaften ihres Produktes (vgl. **91**. I. 312). Das durch Behandlung von Dinitrosodiphenylpiperazin mit Alkali dargestellte *Piperazin* ist ein krystallinischer Körper, der im Kapillarrohr bei 104—107° schm., aber bei Erwärmung größerer Mengen infolge seiner Hygroskopizität oft F. 112° zeigt. K. ist 140—143°. Der Körper ist sll. in W. und A., die wss. Lsg. reagiert stark alkal., er ist sehr hygroskopisch u. geht unter Absorption von CO_2 aus der Luft in das bei 162—165° schm. Carbonat über. Charakteristisch sind ein granatäpfelrotes unl. Doppelsalz mit Wismutjodid und eine bei 191° schm. Dibenzoylverb. Das durch v. HOFMANN durch Einw. von NH_3 auf Äthylenbromid dargestellte Diäthylendiamin ist ein Gemisch mehrerer Substanzen, aus dem v. HOFMANN erst später reines Piperazin isolierte. Das von LADENBURG aus dem Produkt der Zers. von salzsaurem Äthylendiamin durch die Wärme isolierte Produkt ist unreines Piperazincarbonat. Piperazin bildet sechs Hydrate mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Mol. W. und F. 75°, 56°, 39—40°, 42—43°, 45°, 48°. (LChS. [2/2.*]; ChN. **67**. 108. 3/3.) BODLÄNDER.

W. Göhlich, *Beiträge zur Kenntnis des Codeïns.* Vf. hat die in der Litteratur befindlichen Angaben über Codeïn einer Revision unterzogen und erhielt folgende Verbb. (Cd = $C_{18}H_{21}NO_3$):

Hydrobromid:	$Cd.HBr + 2H_2O$,
Hydrojodid:	$Cd.HJ + 2H_2O$ (aus W.),
	$Cd.HJ + H_2O$ (aus A.-Ä.),
Sulfat:	$Cd_2H_2SO_4 + 5H_2O$,
Chromat:	$Cd_2H_2CrO_4 + 5H_2O$,
Acetat:	$Cd.C_2H_4O_2 + 2H_2O$,
Salicylat:	$Cd.C_7H_6O_3$,
Golddoppelsalz:	$Cd.HCl + AuCl_3$,
Platindoppelsalz:	$Cd_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$,
	$Cd_2H_2PtCl_6 + 6H_2O$,
Quecksilbersalz:	$(CdHCl)_2 + HgCl_2 + H_2O$.

Während Äthylenchlorid nicht auf Codeïn einwirkt, liefert Äthylenbromid scheinbar die Verb. $Cd_2C_2H_4Br_2$. Identisch sind das von v. GERICHTEN mit PCl_5 dargestellte Chlorocodid, $C_{18}H_{20}ClNO_2$, und der von MATTHIESSEN und WRIGHT mit HCl dargestellte Körper. Mit konz. H_2SO_4 entsteht bei gewöhnlicher Temperatur das Sulfocodid, $C_{18}H_{20}SO_3HNO_2$. Das von ANDERSON und ARMSTRONG durch Einw. von verd. H_2SO_4 (1 : 1) erhaltene Isomere des Codeïns ist identisch mit dem Pseudocodeïn von E. MERCK. Beide Basen enthalten noch eine Methoxylgruppe, sind aber nicht mehr acetylierbar wie Codeïn. (ApZ. **8**. 95—96. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

Ernst Schmidt, *Über Atropin.* Wie Vf. früher zeigte (**92**. II. 47), giebt Scopolamin ein Monoacetylderivat. Da nun sein Spaltungsprodukt, das Skopolin, auch nur ein Monoacetylderivat giebt, ist anzunehmen, daſs im Skopolamin nur das H-Atom der im Tropasäurereste, dem zweiten Spaltungsprodukte desselben, befindlichen OH-Gruppe acetylierbar ist. Im Atropin, welches ebenfalls den Tropasäurerest enthält, ist nun auch ein H-Atom durch Benzoyl ersetzbar. Anders verhält es sich bei dem Versuch, es zu acetylieren. Von Acetylchlorid wird es nicht verändert, durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht unter Wasserabspaltung eine Base, die anscheinend mit Apoatropin identisch ist. Vf. ist mit weiteren Unterss. hierüber beschäftigt. (ApZ. **8**. 106. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

George Archbold, *Die Eiweiſskörper des Mais.* Vf. teilt eine Reihe von Ana-

lysen käuflicher Maisstärke mit und zeigt dadurch, dafs auch bei der sorgfältigsten Behandlung die Eiweifskörper sich nicht vollständig entfernen lassen. (JAm. **14**. 313—17. November 1892.) SACHSSE.

Enrico Spizzichino, *Das ätherische Öl von Eucalyptus globulus.* Vf. hat daraus durch fraktionierte Destillation Eucalyptol dargestellt und dasselbe auf den Rat von BERTONI mit m-Nitrobenzaldehyd behandelt (vergl. **92**. I. 157). Das hierdurch entstehende *m-Nitrophenoleucalyptolmethan*, $CH\lessdot^{C_6H_4NO_2}_{C_{10}H_{16}O}$, ist ein gelbliches Pulver ohne bestimmten F. (Or. **16**. 1—6. Januar. Pisa.) SACHSSE.

Joseph Klein, *Über Santoninoxim u. Santoninoximsäuren.* Vf. hat (Ar. **230**. 682) festgestellt, dafs Santonin als Lakton einer Oxy-α-ketonsäure, $C_{13}H_{18}\underline{\begin{cases}CO\\CO\end{cases}}$ zu betrachten ist. Die Carbonylgruppe mufs dem Seiten-(Lakton-)ring angehören. Hierauf deutet die Öffnung des Ringes bei der Reduktion zu Dioxysantogensäure, $C_{13}H_{18}OH\begin{cases}CHOH\\COOH\end{cases}$, und Oxysantogenensäure, $C_{13}H_{18}OH\begin{cases}CH_2\\COOH\end{cases}$, bewiesen scheint es dem Vf. durch die Verhältnisse bei der Oximierung. Santoninoxim wurde nach GUCCI dargestellt, enthält aber 1 Mol. W. und schm. nicht bei 216—218°, sondern bei 199—201°. Beim Verseifen des Acetats erhält man es mit F. 207—209°. Bei der alkalischen Oximierung erhält man es mit F. 207—209°, das Acetat, $C_{15}H_{18}(NO.C_2H_3O)O_2$, hat F. u. Zers. 169—170°. Löst man das Oxim in Alkali, so erhält man eine Lsg., die nach dem Ansäuern mit HCl mit $FeCl_3$ eine gelbe Färbung zeigt, während bei der alkal. Oximierung bei gleicher Behandlung violettrote Färbung auftritt. Diese Lsg. scheint demnach eine Synoximsäure, I, jene eine Antioximsäure, II, zu enthalten:

I $C_{13}H_{16}OH.CH_2.\underset{\dot{N}.OH}{C.COOH}$ II $C_{13}H_{16}OH.CH_2.\underset{HO.\dot{N}}{C.COOH}$.

Das Santoninoxim betrachtet Vf. als Antiverbindung. (B. **26**. 411—14. 13/3. [20/2.] Darmstadt.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Vuilsteke, *Zum Studium der Diastase.* Die Stärke der *Getreidearten* wird durch Diastase in Ggw. von Hefe unter Bildung von A. und CO_2 angegriffen, auch wenn die Stärke durch keinerlei vorherige Einw. (Erhitzen, Keimen) für den Angriff der Diastase vorbereitet war. Dagegen wird unbearbeitete *Kartoffelstärke* fast gar nicht von Diastase und Hefe angegriffen. Verkleisterte Kartoffelstärke ist der Einw. der Diastase zugänglicher, und auch die Getreidestärke erfährt durch Verkleisterung eine Zunahme der Angreifbarkeit, und eine nicht bis zur Verkleisterung führende vorgängige Erwärmung der Stärke bereitet dieselbe für die Einw. der Diastase um so mehr vor, je näher die Erwärmung der Verkleisterungstemperatur kommt. Bei vorgängiger Verkleisterung der Getreidestärke wächst die Schnelligkeit und Intensität der Diastasewirkung mit der Menge der angewandten Diastase. Werden die Stärkekörner der Getreidearten statt durch Verkleisterung durch den Keimungsprozefs frei gemacht, so übt die Erhitzung der Stärke keinen befördernden Einflufs auf die Menge der daraus durch Diastase und Hefe entwickelten CO_2 aus, wohl aber auf die Geschwindigkeit der CO_2-Entw. Erhitzung des Malzauszuges auf 65° schwächt die in Lsg. befindliche Diastase und diese schwächende Wirkung tritt namentlich beim Arbeiten mit Diastaselsgg. hervor. Dagegen ist die schwächende Einw. der Erwärmung

weniger bemerkbar, wenn man W. mit Malz erwärmt, weil die Diastase nur lang in die Lsg. übergeht und nur in dieser erheblich durch die Temperaturerhöhung b einflufst wird. Trocknes Malz kann höheren Temperaturen unterworfen werden, ob eine bemerkbare Schädigung zu erleiden. (BBlg. [3.] **24**. 577—91.; ZSp. **16**. 62. Bodländer.

G. Marpmann, *Käsegärung und Käsepilze.* Vf. zählt die in dem Käse und der Milch gefundenen Pilzarten auf u. bespricht deren Einfluss auf die Käsebild (PCH. **34**. 76—78. 9/2.) Sachse.

Sander, *Über das Wachstum von Tuberkelbacillen auf pflanzlichen Nährb* Die Säugetiertuberkulose, bezw. die durch Meerschweinchen geschickte Mensch tuberkulose wächst nicht bloſs auf der Kartoffel, sondern auch auf einer Reihe v anderen pflanzlichen Nährböden. Die Rk. derselben ist nicht so maſsgebend, als es für das Wachstum auf künstlichen tierischen Nährböden ist; im Gegensatz diesen scheint sogar ein geringer Säuregrad hier erforderlich zu sein. Luftzu befördert das Wachstum, für das die Temperatur von 38—39° am förderlichsten Der Tuberkelbacillus stellt bei flüssigen Nährböden nur geringe Ansprüche an Nährstoffgehalt, wie das üppige Wachstum auf der Kartoffelbrühe zeigt; unter U ständen gedeiht er auch auf sterilisiertem Leitungswasser, wobei die Anwesen eines Schimmelpilzes im W. die Entw. nicht stört. Das Wachstum auf den pfl lichen Nährboden ist im allgemeinen üppiger und geht wesentlich schneller vor als auf den entsprechenden tierischen, Eigenschaften, die bei der zweiten u. dri Pflanzengeneration noch ausgesprochener hervortreten. Hier bildet der Tuber bacillus Formen, die vielleicht als beginnende Sporenbildung gedeutet werden mü Für die Züchtung aus dem Tierkörper scheint die Kartoffel dem Glycerinagar Nährboden vorzuziehen zu sein; es kommen auf ihr auch die präsumtiven Du formen zur Entwicklung. Die Tuberkelbacillen ändern ihre Virulenz beim Wa tum auf der Kartoffel; diese Änderung ist ausgesprochener bei Kulturen auf fr Kartoffel und scheint mit dem Alter zuzunehmen. (AH. **16**. 238—300. Be Hyg. Inst.) Proskauer.

P. Frosch, *Die Verbreitung des Diphtheriebacillus im Körper des Meers* Man ist bisher der Meinung gewesen, daſs sich bei der Diphtherie die Lokalisie der Bacillen auf diejenigen Organe des Körpers beschränke, wo es gewöhnlich gelegentlich zur Bildung von Membranen kommt. Vf. berichtet über eine An von Fällen, in denen es gelang, die Diphtheriebacillen im Blut und den inn Organen regelmäſsig nachzuweisen. (ZH. **13**. 49—53. Berlin. Inst. f. Infektionskra Proskauer.

Alessandro Pasquale, *Vergleichende Untersuchungen über Streptokokken.* Unterss. erstrecken sich auf die Differenzierung der Eigenschaften u. besonders auf Unterschiede zwischen den Streptokokken des Erisypels und der Eiterung. Das V mögen, Farbstoffe zu reduzieren, die Milch zu koagulieren, das Wachstum bei schiedener Temperatur erwies sich hierfür als nicht genügendes Unterscheidu merkmal. Relativ bessere Kriterien ergaben sich aus ihrem verschiedenen Verm in Nährböden, die Zucker enthalten, Säure zu bilden, und vor allem aus der Fä keit, Pigmente zu erzeugen. So z. B. besitzen alle Streptokokken, welche Kaninchen Septikämie hervorrufen, ausgesprochene Neigung, rötlichgelbe bis blut Pigmente zu bilden. Besser gelingt es schon, die Streptokokken nach morpho schen Eigenschaften zu gruppieren, und am besten, wenn man ihre Virulenz, b die Krankheitserscheinungen zu Grunde legt. (Beitr. z. patholog. Anat. und all Path. **12**. 432—93. Bakt. Lab. zoolog. Stat. Neapel.) Proskauer.

Edvardo Germano und **Giorgio Maurea**, *Vergleichende Untersuchungen über den Typhusbacillus und ähnliche Bakterien.* Die Abhandlung versucht, die Charaktere der Typhusbacillen gegenüber denen der typhusähnlichen festzustellen u. zu prüfen, welche von den Methoden, die zur Isolierung der ersteren empfohlen worden sind, am besten den Anforderungen entspricht. Es giebt bereits eine solche Menge von typhusähnlichen Bacillen, daſs man besonders für diejenigen, welche auch für Menschen pathogen sind, ihre besonderen Eigenschaften beschreiben soll, u. sie nicht mit Namen, wie Fäcesbacillus, Bact. coli commune u. dgl., belegen soll. Vf. hat ca. 30 Spezies beschrieben, und zwar kann man aus denselben Fäces oder aus derselben Leiche eine ganze Reihe verschiedener typhusähnlicher Bakterien isolieren. Die Charaktere, besonders ihr pathogenes Vermögen, sind nicht immer beständig; aber auch andere Eigenschaften, besonders die Fermentationswirkung gegenüber der Milch und den verschiedenen Zuckerarten, das Reduktionsvermögen und die Säureabscheidung sind quantitativ innerhalb gewisser Grenzen veränderlich. Man kann wohl annehmen, daſs man bei längerer Fortsetzung der Kulturen in künstlichen Nährböden u. bei Abänderung der Kulturbedingungen noch mehr Variationen würde konstatieren können. Die von Vff. untersuchten typhusähnlichen Bacillen zeigten alle Übergänge von dem einen Typus zum anderen, und einige wenige von ihnen näherten sich sogar selbst dem Typhusbacillus. Von der Feststellung dieser Thatsache indessen bis zu der von Rodet und Roux gemachten Annahme, daſs in der That ein Übergang der typhusähnlichen Bacillen in den Typhusbacillus stattfindet, ist noch ein weiter Weg.

Häufig findet man einen beweglichen, für Mäuse pathogenen Bacillus, welcher Milch koaguliert, die Indolreaktion giebt, groſses Reduktions- und Säureproduktionsvermögen besitzt, unter Entwicklung von Gas Trauben-, Milch- und Rohrzucker zersetzt und Jequiritylsg. entfärbt. Eine andere, sehr häufige Spezies unterscheidet sich von ersterem nur dadurch, daſs er Saccharose nicht vergärt und Jequiritylsg. entfärbt. Ein dritter Bacillus unterscheidet sich vom zweiten wieder dadurch, daſs er die Milch nicht koaguliert. Die Kulturen von Typhusbacillen verschiedenen Ursprungs weisen nicht derartige Verschiedenheiten auf, daſs man Varietäten zulassen müſste, wie Babes es will. Die Unterschiede, die man beobachtet hat, rühren von der abweichenden Beschaffenheit der Nährböden her, auf denen die Typhusbacillen gezüchtet worden sind. Kulturversuche auf Kartoffeln und (sauren) Gelatineplatten parallel angestellt mit verdächtigen Bacillen und einer sicheren Typhuskultur gaben bereits sehr sichere diagnostische Merkmale. Absolut sicher kann das Ausbleiben der Gasentwicklung in Stichkulturen auf Agar mit 2% Traubenzucker für die Ggw. der Typhusbacillen angesehen werden, da die typhusähnlichen Bacillen viel Gasblasen entwickeln. Alle anderen Charaktere haben nur einen untergeordneten Wert. Auch sind die bisherigen Verfahren zur Trennung der Typhusbacillen von den typhusähnlichen Bacillen noch ungeeignet. (Beitr. path. Anat. u. allgem. Pathol. **12**. 494—541. Bakt. Lab. zoolog. Stat. Neapel.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

Felix Goldmann, *Über die im Jahre 1892 in den Arzneischatz neu eingeführten chemischen Substanzen.* Vf. stellt die Erfahrungen, welche in der Therapie mit folgenden Substanzen gemacht worden sind, zusammen: *Agathin*, aus Salicylaldehyd und α-Methylphenylhydrazin (**92**. II. 584), *Alumnol*, Aluminiumsalze der Naphtosulfosäuren (**92**. II. 1012. 1083), *Analgen*, o-Äthoxy-ana-acetylamidochinolin (**92**. II. 45. 584), *Diaphtherin* (Oxychinaseptol) aus 2 Mol. Oxychinolin und 1 Mol. Phenolsulfosäure (**92**. II. 371. 585), *Losophan*, Prod. der Einw. von Jod auf m-Kresotinsäure

(**92**. II. 836), *Thiophendijodid* (**92**. II. 723), *Thymacetin*, die Phenacetinverb. des Thymols (**92**. I. 327) und schliefslich das *Trional* (**92**. II. 327. 660; **90**. I. 109; **89**. II. 472). (PZtg. **38**. 95—96. 11/2.) PROSKAUER.

F. A. Flückiger, *Eigentümliches Verhalten des Chloroforms.* KELLER (S. 235) hatte beobachtet, dafs Chlf. das Emetin mit grofser Festigkeit zurückzuhalten vermag. Über dieselbe Eigenschaft anderer Alkaloide liegen ebenfalls schon Beobachtungen von NORTON u. NICHOLS (**92**. II. 188) vor. Wer sich des Chlfs. zum Ausschütteln bedient, macht die unliebsame Erfahrung, dafs die zur Abscheidung von Alkaloiden alkal. gemachte Fl. emulsioniert, u. die Schichtungsfläche der Fll. unkenntlich wird. Vf. beobachtete (**89**. II. 856), dafs Chlf. vom Holze der Strychnos Ignatii hartnäckig selbst bei 100° zurückgehalten wird, und eine gleiche Eigenschaft ist auch bei der Gerbsäuredarstellung bekannt. Die Beobachtungen von ZEISEL, der eine Verb. des Chlfs. mit Colchicin beschrieb, sowie von ANSCHÜTZ (S. 153. 154) über das Salicylid- und Homosalicylidchloroform machen es wahrscheinlich, dafs die erwähnten Eigenschaften des Chlfs. mit seiner Fähigkeit zusammenhängen, chemische Verbb. einzugehen. Die Verbindungsfähigkeit des Chlfs. erinnert an die Alkoholate, doch ist sie mannigfaltiger ausgeprägt, wie bei diesen. Bromoform scheint sich anders zu verhalten, wenigstens gelang es nicht, eine H_2S-Verb. herzustellen.

Besonders die von E. SCHMIDT (**87**. 388; **90**. I. 909) beschriebenen Chlf.-Verbb. des Berberins, $C_{20}H_{17}NO_4(CHCl_3)$ und $C_{20}H_{17}NO_4(CHCl_3)_2$, lassen sich zur Erhärtung dieser Ansicht anführen. Von auffallender Beständigkeit ist die Verb. des Chlfs. mit Aceton, $[C_3H_6O.CHCl_3]_2.H_2O$, welche WILLGERODT dargestellt hat (B. 1881. 2451; **83**. 1585), u. die sich sogar ohne Zers. sublimieren läfst. (SchwW. **31** 17—18 u. 57.) PROSKAUER.

G. Vulpius, *Über die Löslichkeit von Jodoform.* Die Angaben der einzelnen Arzneibücher über die Löslichkeit des Jodoforms gehen, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, mitunter weit aus einander.

	Kalter Weingeist	Kochender Weingeist	Volumprozente des A.	Äther	
Pharm. Germ. I	80	12	90—91,2	20	
Pharm. Germ. III	50	10	90—91	5,2	Für 1 g Jodoform
Belgien	10	—	92	20	
Dänemark	80	12	90—91	20	
Finnland	50	10	90—91	5,2	
Frankreich	80	12	95	6	
Schweiz	80	—	90—91	20	
Italien	80	—	90	—	
Rufsland	75	10	90—91	—	
Vereinigte Staaten von Nordamerika	80	12	94	5,2	

Dafs einzelne dieser Angaben nicht auf genauen Versuchen beruhen können, liegt auf der Hand. Aber ebenso differieren auch die Lehrbücher der pharmazeutischen Chemie: bald ist das Verhältnis von 1 : 50 Weingeist, bald dasjenige von 1 : 80 angegeben. Auf Grund eigener Verss. schlägt Vf. vor, zu sagen, dafs sich CHJ_3 in etwa 70 Teilen k. und ca. 10 Teilen sd. Weingeist, sowie in 6 Teilen Ä. auflöse. (PCH. **34**. 117—19. 2/3.) PROSKAUER.

A. Béhal und **E. Choay**, *Guajakol.* Das Handelsprodukt enthält mehr als 50% reines *Guajakol.* Die Vff. haben, vom Brenzkatechin ausgehend, den Körper synthetisch dargestellt und ihn im festen Zustande in guten rhomboedrischen Krystallen

vom F. 28,5° und K. 205,1° erhalten. Guajakol krystallisiert besonders gut aus PAe. (BPar. [2.] **9**. 98. [27/1.*].) BODLÄNDER.

Ed. Hirschsohn, *Versuche, die sogenannte rohe Carbolsäure (Kresol) und den Holzteer in Wasser löslich zu machen.* Zur Darst. eines in W. l. Kresolpräparates mischt man 100 Teile der „rohen Carbolsäure" mit 50 Teilen Kolophonium u. 6—8 Teilen NaHO in 12, resp. 16 Teilen W. Die hierbei resultierende dickflüssige klare Fl., die über 50% Kresole enthält, läfst sich mit W. klar mischen. Während sich Lysol mit PAe. klar mischt, ist dies bei dem vom Vf. angegebenen Präparat nicht der Fall. Die Vorschrift gilt nur für die sog. 100%ige rohe Carbolsäure; die 50%ige rohe Carbolsäure giebt mit Kolophonium und Natronlauge eine Fl., die mit W. nur emulsionsartige Gemische, wie das Kreolin, liefert.

Beim Löslichmachen des *Holzteeres* in W. kommt es auf die Art des Teeres an: Birkenteer verhält sich anders wie Tannenteer. Ersterer kann wie die 100%ige rohe Carbolsäure in W. l. gemacht werden. Für Tannenteer genügen auf 100 Teile schon 10 Teile Kolophonium und 6—7,5 Teile NaHO in 12, bezw. 15 Teilen W. Bakteriologische Verss. hat Vf. mit den Lsgg. nicht angestellt. (PRu. **32**. 116—18. 133—35. 22. u. 28. Febr.) PROSKAUER.

Mente, *Studien über „Reines Wollfett"*. Vf. knüpft seine Verss. an die Mitteilungen von HEILBING u. PASSMORE (S. 142) u. an diejenigen von GRAFF (S. 504) an; mit letzteren stimmen auch seine Erfahrungen aufs beste überein, die an dem Lanolinum anhydricum (JAFFÉ und DARMSTÄDTER) u. mit dem Adeps lanae (Nordd. Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei) gemacht wurden. Vermischt man die wss. Lauge ohne weiteres mit geschmolzenem Wollfett, so ist die Rk. schwer zu verfolgen, weil sie zu schnell eintritt. Daher wurde das Wollfett in der zweifachen Menge reinen Bzn. gel. und mit Natronlauge von 46° Bé. (600 g im Liter) verseift. Dabei schritt die Verseifung des L. anhydricum viermal so weit vor, als beim Adeps lanae; des ersteren Lsg. war als Seife erstarrt, des letzteren Lsg. wurde erst nach einstündigem Erhitzen emulgiert. Man wird diese Thatsache als Unterscheidungsmerkmal beider Wollfettarten benutzen können.

Die Abscheidung der *Fettsäuren aus dem Wollfett* geschah durch Lösen desselben in 500 ccm Weingeist (0,817), Verseifen mit starker Natronlauge am Rückflufskühler. Die Mischung war nach 24stündigem Erhitzen bei Adeps braun, bei L. anhydr. braun mit grüner Fluoreszenz. Es wurden noch 500 ccm A. (0,815) und 100 ccm Bzn. hinzugefügt und nach gründlichem Durchschütteln auf 75° erhitzt. Hierbei entstanden 2 Schichten; die obere Benzinschicht enthielt die Basis des Wollfettes, sowie die Seifen der höheren Fettsäuren, die untere alkoh. Schicht die Seifen der niederen Fettsäuren. Zersetzt man die Benzinschicht mit HCl, so erhält man ein Gemisch der Cholesterine mit höheren Alkoholen und Fettsäuren. Die Fettsäuren der alkoh. Schicht in gleicher Weise abgeschieden, ergaben bei Bestimmung von F. folgende Zahlen:

	Adeps lanae	Lanolin. anhydricum
Anfang des Schmelzens	40°	42°
Klare Schmelzung	44°	45°
Dünnflüssigkeit	50°	54°.

Beide Wollfette enthielten u. a. erhebliche Mengen von Stearinsäure. Aus dem Fettsäuregemisch der Benzinlsg. wurde eine Fettsäure vom F. 76—78° abgeschieden; rein wurde diese aber nicht erhalten, weil zugleich höhere A. aus den Lösungsmitteln mit ausfielen. Die Bestimmung der absoluten Menge höherer Fettsäuren in beiden Wollfetten glückte nicht, doch geht schon aus den relativen Bestimmungen hervor, dafs die Ester dieser höheren Fettsäuren die Ursache der verschiedenen FF. des Lan. anhydricum und Adeps lanae sein können. Dagegen können diese höheren Säuren

nicht die Schuld an der leichteren Verseifung des Lan. haben, da gerade diese Ester schwer verseifbar sind. Es bleibt demnach nur übrig, die schwerere Verseifbarkeit des Adeps auf die Alkoholbasis der Ester zu schieben. In beiden Lanolinarten, im Adeps lanae etwas zurücktretend, finden sich wachsartige Ester höherer Fettalkohole vor, welche in allen Eigenschaften mit denjenigen Bestandteilen des Bienenwachses, die in h. A. unl. sind, identisch sind. Auch enthält das rohe Wollfett des Wollschweifses, das der Sonnenhitze ausgesetzt gewesen war, apfelartig riechende Verbb., die sich mit Wasserdämpfen destillieren lassen. Ein hierbei gewonnenes Öl sd. ohne Zers. zwischen 198—250° und stellt ein Gemenge von Estern vor, darunter auch solche mit der Äthylgruppe. Lan. anhydricum enthielt etwas weniger von diesem apfelartig riechenden Ester, als Adeps lanae.

Weitere Verss. führten Vf. zu dem Schlusse, dafs das Lanolinum (JAFFÉ-DARMSTÄDTER) ein mit A. verunreinigtes Fabrikat ist, resp. dafs dieses Fett Verbb. enthält, welche mit Wasserdampf von 100° A. abspalten u. welche reines Wollfett sonst nicht enthält. Nach diesem Resultat wird man die Zus. der Wollfettbasis, d. h. den prozentischen Gehalt an Cholesterinen und höheren Alkoholen nicht mehr für die verschiedene Verseifbarkeit von Lanolinum und Adeps lanae verantwortlich machen wollen. Die chemische Zers. dieser Basis wird daher auch wahrscheinlich für die praktische Beurteilung des reinen Wollfettes kaum von hervorragendem Interesse sein. (PZtg. **38**. 94—95. 127—29. Febr. Delmenhorst.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

G. Stillingfleet Johnson, *Eine Fehlerquelle in der Elementaranalyse organischer Substanzen.* Unter Beziehung auf die Angaben von G. NEUMANN (**92**. I. 826) verweist der Vf. auf seine älteren Unterss. (1876), aus denen hervorgeht, dafs metallisches Kupfer wechselnde Mengen Wasserstoff absorbiert. Abwechselnde Oxydation und Reduktion vermindert die Menge des absorbierten Wasserstoffs. Bei Erhitzung im Vakuum giebt das Metall den Wasserstoff nicht ab, wohl aber bei Erhitzung in reinem Stickstoff. Vollkommen reines Kupfer oxydiert keinen Wasserstoff; die Ggw. von Schwefel vermehrt die Okklusion. Beim Kochen mit Kaliumchlorat reduziert der im Kupfer okkludierte Wasserstoff das Salz zu Chlorkalium und kann dadurch nachgewiesen werden. (ChN. **67**. 99. 3/3. London.) BODLÄNDER.

Theod. Salzer, *Bemerkung über Normalboraxlösung* (vgl. S. 581). Boraxlsg. hat Vf. in einer Zuschrift an MOHR im WS. 56—57 empfohlen, MOHR hat es in der zweiten Auflage der Titriermethoden mitgeteilt. (B. **26**. 430. 13/3. [20/2.] Worms.) WAGNER.

Augustus H. Gill, *Eine Modifikation von Schützenberger's Methode für gelösten Sauerstoff.* Der Vf. verwendet einen Apparat, der mit dem von ROSCOE und LUND (**89**. II. 509. 1071) beschriebenen, sehr nahe übereinstimmt. Der Indigo wird durch Behandlung mit 90%igem A. vom Indigorubin befreit, weil letzteres die Endreaktion stört. (JACh. **6**. 601—5. Nov. 1892.) BODLÄNDER.

Augustus H. Gill, *Über die Schwierigkeit, mit welcher Wasser seinen gelösten Sauerstoff abgiebt.* Wasser kann 24—28 Stunden lang 10° über seinen Sättigungspunkt erhitzt werden, ohne gänzlich den Überschufs an Sauerstoff abzugeben. Am schnellsten geschieht letzteres, wenn man die Erhitzung in einem weiten Gefäfs vornimmt. Es erwies sich unmöglich, hinter einander 2 Proben eines Wassers zu entnehmen, die gleichen Gehalt an gelöstem Sauerstoff besitzen. (JACh. **6**. 606—9. November 1892.) BODLÄNDER.

Joseph Torrey, *Notiz über den Nachweis von Chlor, Brom und Jod in derselben Mischung.* Die von KEBLER (S. 365) angegebene Methode zum Nachweis der drei Halogene neben einander hat sich beim Unterricht sehr bewährt. Um zu erkennen, daſs durch die Erhitzung mit Ferrisulfat alles Jod ausgetrieben ist, prüft man mit Stärkepapier, fügt dann einen Krystall von Permanganat zur Lsg. und hält in die beim Kochen entweichenden Dämpfe Jodkaliumstärkepapier. Erst wenn dieses sich nicht mehr bläut, ist alles Brom ausgetrieben, und man darf dann erst auf Chlor prüfen. Für die Unters. soll möglichst wenig Substanz angewandt werden, da die Rkk. sehr scharf sind. (JACh. **6**. 667—69. Dezember 1892.) BODLÄNDER.

F. P. Dunnington, *Notiz über den Nachweis von Brom, Chlor und Jod in derselben Mischung.* Man fällt die drei Halogene zusammen als Silbersalze, reduziert diese mit Zink und H_2SO_4 und untersucht die Lsg. der Zinkhaloide nach einer der dafür vorgeschlagenen Methoden. (Der Zweck dieses Verfahrens wird nicht angegeben.) (JACh. **6**. 610. November 1892.) BODLÄNDER.

Maurice Meslans, *Über die Bestimmung des Fluors in brennbaren Gasen.* Man miſst das Gas über Quecksilber ab und läſst es durch eine Glasröhre, deren unteres Ende mit einer Platinröhre verkittet ist, in einen 500 ccm-Glaskolben eintreten. Den Kolben evakuiert man vor dem Vers. und füllt ihn dann mit etwa 400 ccm Sauerstoff. Auſserdem enthält der mit einem durchbohrten Kautschukstopfen verschlossene Kolben titrierte Natronlauge oder Kalkwasser. Durch zwei Glasröhren, die sich im Stopfen befinden, bringt man einen mit einer Batterie verbundenen Platindraht in den Kolben und erhitzt den Draht durch den Strom. Das fluorhaltige Gas verbrennt dabei unter Bildung von Fluorwasserstoff, der schnell durch das Alkali absorbiert wird, wenn man den Kolben beständig bewegt. Dadurch wird verhindert, daſs der Fluorwasserstoff sich mit der Kieselsäure des Glases verbindet. Die Bestimmung der Flusssäure erfolgt acidimetrisch oder bei Anwendung von Kalkwasser gewichtsanalytisch als Fluorcalcium. (BPar. [5.] **9**. 109—11. 20/2.) BODLÄNDER.

Augustus H. Gill, *Apparat zur Bestimmung des freien und des Albuminoidammoniaks bei der Wasseranalyse.* Um eine Berührung der Wasserdämpfe mit Kork oder Kautschuk zu vermeiden, wird in einen Korkstopfen das Ende des Kühlrohrs bis zur Mitte hineingeschoben und auf der anderen Seite das Verbindungsrohr mit dem Kochkolben. Letzteres ist enger als das Kühlerrohr und ragt in dieses hinein. (JACh. **6**. 669—71. Dez. 1892.) BODLÄNDER.

Adolf F. Jolles, *Bestimmung der Phosphorsäure in basischen Schlacken.* (JACh. **6**. 625—27. — C. **92**. II. 630. 993.) BODLÄNDER.

C. Glücksmann, *Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure.* Zur acidimetrischen Bestimmung der P_2O_5 in offizieller Phosphorsäure verfährt man nach MALY's Methode am besten wie folgt: 5 ccm (genaues Gewicht = G) der Handelsphosphorsäure (qual. Unters. vorausgesetzt) wägt man in einem $^1/_4$ l-Kolben ab und verd. mit W. bis zur Marke. Hierauf giebt man 10 ccm der Lsg. in ein Becherglas, kocht mit 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-NaOH-Lösung auf und trägt in die sd. Fl. 1 g $BaCl_2$ vorsichtig ein. Nach dem Erkalten filtriert man von dem $Ba_3P_2O_8$-Nd. ab u. titriert das Filtrat mit $^1/_{10}$-Normalsäure und Phenolphtaleïn als Indikator zurück. (ZÖA. 1892. 217; SchwW. **31**. 67—68.) HEFELMANN.

Helge Bäckström, *Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens.* Es wird vorgeschlagen, As in Form von As_2O_5 zur Wägung zu bringen. Während As_2O_3 ziemlich flüchtig ist, hält sich As_2O_5 bis zur schwachen Rotglühhitze; erst dann wird es zers. Oxydiert man As_2S_3 durch HNO_3, so entsteht ein Gemenge von As_2O_5 und H_2SO_4, aus welchem letztere quantitativ vertrieben werden kann, ohne daſs ein Verlust an As_2O_5 eintritt.

Ausführung. In die As-Lsg. leitet man zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbade H_2S ein. Der As_2S_3-Nd. wird mehrmals durch Dekantieren, zuletzt auf dem Filter ausgewaschen, darauf in ein Becherglas gespült, eingetrocknet und endlich durch wiederholtes Zusetzen kleiner Mengen rektifizierter, rauch. HNO_3 oxydiert. Das am Filter hängenbleibende As_2S_3 wird in NH_3 gel., die Lsg. zur Trockne abgedampft, mit rauchender HNO_3 h. oxydiert u. mit der Hauptportion vereinigt. — Bei Anwendung eines sehr geräumigen Gefäfses kann man auch den Nd. samt Filter oxydieren. — Die Lsg. wird im Pt-Tiegel zunächst auf dem Wasserbade, später über einer kleinen freien Flamme abgeraucht. Zuletzt steigert man die Hitze so weit, wie es möglich ist, ohne dafs der Tiegelboden ins Glühen kommt. As_2O_5 ist hygroskopisch und mufs schnell gewogen werden. Zur Kontrolle l. man As_2O_5 in W. und prüft mit $BaCl_2$ auf SO_3. — Die Resultate dieses etwas umständlichen Verfs. sind recht genau, wenn die richtige Temperatur getroffen wird. (ZA. **31**. 663 bis 665. Stockholm. Min. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

Van Ledden-Hulsebosch, *Alkaloidbestimmung in Extrakten.* Folgendes Verf., das Vf. *Perforiermethode* nennt, wird vorgeschlagen: Zur Unters. von *Extr. Chinae liq.* wird 1 g Extrakt in einem kleinen Blecherglas abgewogen, mit 10 ccm W. verd., bei *a* (Fig. 39) in den Apparat gegossen u. das Glas noch einige Male mit etwas W. abgespült. In das Kölbchen *C* von bekanntem Gewicht giebt man nun 10 ccm Äther, bringt es mit dem Apparat durch Kork in Verb., und ebenso den Apparat mit dem Kühler. Man setzt *C* auf ein Wasserbad, erwärmt und fügt, sobald der Ä. sd., durch *e* ein Gemisch von 6 Tropfen NaOH-Lsg. (D. 1,33) mit 5 ccm W., und unmittelbar darauf so viel Ä. hinzu, dafs das Niveau des letzteren in *b* bis an die obere Verengung gestiegen ist. Hierzu genügen 15 ccm Ä. Der aus *C* verdampfte Ä. wird in *B* verdichtet, tropft nach *A* zurück u. durchdringt in kleinen Tropfen die Extraktlsg., um, mit Alkaloid beladen, bei *d* nach *C* zurückzufliefsen. Nach 2 Stunden ist meist völlige Extraktion erreicht. — Man verd. die NaOH-Lsg., um die Alkaloide in fein verteiltem Zustande zu fällen und Klumpenbildung zu verhüten. — Um in Ä. l. Nichtalkaloide vorher zu entfernen, extrahiert man vorher die mit H_2SO_4 oder HCl angesäuerte Extraktlsg. mit Ä. Bei nachfolgender Extraktion des alkal. gemachten Extraktes erhält man die Alkaloide rein weifs. Extr. Strychni ergab 13,6% schneeweifses Alkaloid, Extr. Chinae liq. 5,4% Alkaloide. Beim Trocknen der Ätherextrakte bei 100° nehmen die Alkaloide ein gelbliches Schein an und lösen sich in verd. HNO_3 zu einer gelblichen Fl. auf. — (Bezugsquelle des Apparates: W. GEISLER, Kunstglasblazerij, Spuissraat in Amsterdam.) (Ph. Weekblad voor Nederland **29**. Nr. 39; ApZ. **8**. 82.) HEFELMANN.

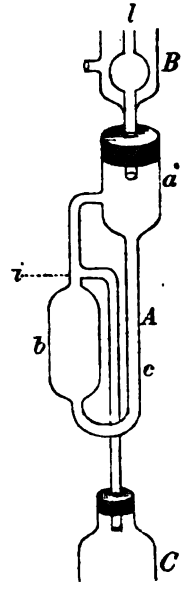


Fig. 39.

Albert H. Low, *Bestimmung der Alkalien in Silikaten.* Man schliefst mit Flufssäure und Schwefelsäure auf, dampft zur Trockne ein, nimmt mit verd. NH_3 auf, kocht, filtriert, wäscht, säuert mit HCl das Filtrat an, fügt einen möglichst geringen Überschufs von Chlorbarium hinzu, filtriert, wäscht, dampft zur Trockne, verjagt die Ammonsalze, nimmt mit einer verd. Lsg. von Ammoncarbonat und NH_3 auf, kocht,

filtriert, wäscht und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird als KCl + NaCl gewogen. (JACh. **6**. 666—67. Dez. 1892.) BODLÄNDER.

Hanns v. Jüptner, *Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium.* Zur Bestimmung des Al in den Ferroaluminiumsorten des Handels, die viel Al zu enthalten pflegen, soll folgende einfache Methode genügen: Man l. die Metallprobe in H_2SO_4 oder HCl, scheidet SiO_2 wie gewöhnlich ab, fällt in einer Portion der Lsg. nach vorgängiger Oxydation Al_2O_3, Fe_2O_3 und P_2O_5 zusammen durch NH_3, titriert in einer zweiten Portion der Lsg. das vorhandene Fe und bestimmt in einer dritten Portion P_2O_5. Al kann leicht aus der Differenz berechnet werden. Ein Ferroaluminium, das nach diesem Verf. 12,31% Al ergab, lieferte nach dem unten beschriebenen Verf. 12,64% Al.

Verf. der Aluminium-Ind. A. G. NEUHAUSEN *zur Bestimmung des Al im Ferroaluminium.* Man l. 5 g Substanz in verd. H_2SO_4. dampft die Lsg. zur Trockne, nimmt mit wenig H_2SO_4 auf und verd. auf 300 ccm. Hierauf filtriert man durch ein Faltenfilter, reduziert 100 ccm des Filtrates mit Fe-Draht, neutralisiert mit Na_2CO_3 und gießt die Fl. zur Überführung des Fe in FeK_4Cy_6 in ein sd. Gemenge von KCy und KOH (auf je 1 g Substanz 50 ccm 20%ig. KOH und 40 ccm 20%ig. KCy-Lsg.). Das sich hierbei ausscheidende $Fe(OH)_3$ filtriert man entweder durch ein glattes Filter und wäscht vollkommen aus, oder man verd. auf 500 ccm, filtriert durch ein Faltenfilter und versetzt 300 ccm des Filtrates (= 1 g Substanz) in einer Porzellanschale mit NH_4NO_3 (dem $1^1/_2$fachen der KOH-Menge). Man erhitzt 1 Stunde, filtriert dann die Al_2O_3, welche nicht gallertartig und leicht auszuwaschen ist, auf einem Saugfilter und wäscht bis zum Verschwinden der Fe-Rk. aus. Al_2O_3 ist auf KOH zu prüfen, sowie auf Fe, welch letzteres titrimetrisch zu bestimmen ist: Man l. den Nd. in konz. HCl und titriert das gel. Fe mit $SnCl_2$ und J-Lsg. oder nach Digerieren mit KJ mit $Na_2S_2O_3$. Alle Reagenzien sind auf Al_2O_3 zu prüfen. (Ö. **41**. 110—12. Neuberg. Lab. d. Öst. Alpin. Montan-Ges.) HEFELMANN.

Bertrand C. Hinman, *Die maßanalytische Bestimmung des Zinks.* (JACh. **6**. 682—89. Dez. 1892. — C. **93**. I. 444.) BODLÄNDER.

Albert H. Low, *Technische Bestimmung von Mangan in Erzen.* Man l. das Erz in HCl oder Königswasser, verjagt die freie Säure nahezu vollständig, nimmt mit W. auf, versetzt mit Zinkoxyd im geringen Überschuß, um alle fällbaren Oxyde zu fällen, und mit Bromwasser, filtriert, nach Verjagung des überschüssigen Broms, wäscht mit h. W., spült den Nd. in einen Kolben, erwärmt ihn mit H_2SO_4 und titrierter *Oxalsäure* und mißt den Überschuß an dieser mit Permanganat zurück. Ein Mol. $C_2O_4H_2$ entspricht 1 Atom Mn. (JACh. **6**. 663—64. Dez. 1892.) BODL.

Ferdinand Jean, *Bestimmung des Mangans in seinen Erzen.* Man schließt mit HCl auf, filtriert von der SiO_2 und fällt durch Natriumcarbonat. Den Nd., der die Carbonate von Mangan, Eisen und Kalk enthält, l. man in HNO_3, erhitzt mit Kaliumchlorat, filtriert das MnO_2 ab, bestimmt es gewichtsanalytisch oder durch Behandlung mit Oxalsäure. Man kann auch die salzsaure Lsg. mit Calciumcarbonat sättigen und in neutraler Lsg. das Mangan durch eine titrierte Lsg. von Kaliumpermanganat fällen; in diesem Falle muß das Eisen vorher durch HNO_3 in Ferrisalz verwandelt werden. (BPar. [2.] **9**. 99. [1/2.*].) BODLÄNDER.

Stephen H. Emmens, *Nickelanalyse.* Bei der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus saurer nickelhaltiger Lsg. kann sich auch Nickel abscheiden, wenn ein starker Strom benutzt wird. Der Vf. zieht es vor, das Kupfer durch H_2S abzuscheiden. Aus dem Filtrat hiervon wird nach der Oxydation das Eisen als Hydroxyd abgeschieden. Wenn viel Eisen zugegen ist, wird der ausgewaschene Nd. mit W., welches durch eine geringe Menge H_2SO_4 oder HCl angesäuert ist, gekocht; dadurch

geht alles Nickel nebst wenig Eisenoxyd in Lsg., und letzteres wird aus dem Filtrat frei von Nickel durch Salmiak und NH_3 gefällt. Man kann auch das Eisenoxydul statt mit verd. Säure mit verd. Ferrisulfatlsg. kochen. Diese Methode ist jedenfalls kürzer als die oftmalige Auflösung u. Fällung des Nd. zur Abscheidung der Monoxyde aus dem Eisenhydroxyd; dafs sie zuverlässiger ist, will der Vf. statt durch Verss. durch thermochemische Daten u. das „Gesetz der gröfsten Arbeit" beweisen. (JACh. **6**. 643—50. Nov. 1892.) BODLÄNDER.

F. C. Knight, *Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung von Blei.* Man l. das Erz in HNO_3, raucht mit viel H_2SO_4 die HNO_3 ab u. verd. die noch flüssige M. langsam, um Erhitzung zu vermeiden, mit W. Dadurch gelingt es, das Wismut in Lsg. zu bringen, was von Wichtigkeit ist, weil die Ggw. von basischem Wismutsulfat die Reduktion des Bleisulfats erschwert. Man filtriert, wäscht mit verd. H_2SO_4 und zuletzt mit W. aus, spült den Nd. von *Bleisulfat* in ein Becherglas und erhitzt mit HCl, bis alles Blei in Lsg. gegangen ist. Ist viel Bariumsulfat oder SiO_2 beigemengt, so filtriert man den Nd. ab und wäscht ihn mit h. W. aus. Zur Lsg. fügt man reines bleifreies Zink und fällt dadurch *metallisches Blei* in schwammigem Zustande aus; die Lsg. wird dekantiert, nachdem das überschüssige Zink gelöst ist, u. durch Dekantieren mit h. W. das Blei gereinigt. Dann l. man es in verd. HNO_3, fügt einen geringen Überschufs von Natriumcarbonat hinzu, l. den Nd. durch Zusatz von Essigsäure, versetzt die Lsg. mit dem gleichen Volum 95%igen A., erwärmt auf 65°, fällt das Blei mit einer gesättigten Oxalsäurelsg., rührt um, filtriert das *Bleioxalat* ab, wäscht es dreimal mit einem h. Gemisch gleicher Volume A. und W., dann viermal mit h. W., spült den Nd. in einen Kolben, zersetzt ihn mit verd. H_2SO_4 und *titriert die Oxalsäure mit Permanganat.* Es werden etwa 99,8% des vorhandenen Bleis dadurch bestimmt. (JACh. **6**. 613—61. Nov. 1892.) BODLÄNDER.

Albert H. Low, *Technische Bestimmung des Bleies.* Man l. das Erz in HNO_3, raucht mit H_2SO_4 ab, nimmt mit Weinsäure und verd. H_2SO_4 auf, filtriert, wäscht, l. den Nd. in h. Chlorammoniumlsg. auf, filtriert und wäscht und reduziert das Blei in der Lsg. durch reines *Aluminiumblech.* Man wäscht die Bleiflittern durch Dekantieren mit W., darauf mit A., preßt mit einem Achatpistill die Stücke möglichst zusammen, trocknet und wägt das Blei, welches von fremden Metallen frei ist. (JACh. **6**. 664—66. Dez. 1892.) BODLÄNDER.

Alexander Herzfeld, *Die Wasserbestimmung im Rohzucker.* Um festzustellen, welche Apparate für die vollkommene Trocknung von Zucker sich am besten eignen, und welche Zeit dafür erforderlich ist, stellte der Vf. Verss. mit wss. Zuckerlsg. von genau bestimmtem Gehalt mit oder ohne Zusatz von Salzen an und trocknete diese zusammen mit Seesand in Nickelschalen. Angewandt wurde der SOXHLET'sche Trockenapparat, ein Lufttrockenschrank mit doppelten Wandungen und Asbesteinlagen und ein Vakuumtrockenschrank mit Toluolheizung, Ätzkalkbecken zur Absorption des Wasserdampfes und konischem, seitlichem Verschluſs. Reine Zuckerlsg. wird im Vakuumtrockenschrank nach drei-, in den beiden anderen Apparaten erst nach fünfstündiger Erhitzung auf 105—110° für handelsanalytische Zwecke genügend wasserfrei. Bei Ggw. von Chlornatrium, Kaliumcarbonat, Kaliumacetat, Natriumsulfat und bei einen Rohzucker mit 2,27% Asche hatte vierstündige Trockendauer bei 105° nicht immer genügt, um das W. vollständig auszutreiben; 6 Stunden sind für praktische Zwecke in allen Fällen ausreichend. Völlige Gewichtskonstanz trat auch im Vakuumtrockenschrank erst nach so langer Zeit ein, wie sie für Handelsanalysen nicht verwendet werden kann. Der SOXHLET'sche Apparat erwies sich nicht als genügend. Im Vakuum zersetzt auch 40stündige Trockendauer den Zucker nicht wesentlich, wohl aber im Lufttrockenschrank. Die Angabe, dafs Rohzucker bei längerem Trocknen an Gewicht zunehme, ist irrig. (Vgl. **92**. I. 688.) (ZRüb. 1893. 130—42.) BODL.

A. Lalieu, *Bestimmung der Trockensubstanz bei chemisch-pharmazeutischen Präparaten.* 1. In *Wein.* Man verdampft genau 1,0 g Wein auf einem Uhrglas im Wassertrockenschranke und wägt den Rückstand. Die Bestimmung ist in 30 Min. beendet und schliefst nur einen Verlust von 0,002 g Glycerin ein. Vf. zieht sein Verf. den bisher üblichen Verff., bei denen angeblich mehr Glycerin verloren geht, vor (!). (Forts. folgt.) (RFa. **6**. 103—4.) HEFELMANN.

L. Lachaux, *Indikator für die Alkalität von Säften und Sirupen.* Man l. 3,1 g Rosolsäure in 150 ccm 90%igem A. und neutralisiert, ferner 0,500 g Malachitgrün in 50 ccm 90%igem A. und mischt beide Fll. Man erhält eine grüne Lsg., wovon einige Tropfen alkal. Dünn- und Dicksaft purpurrot färben, welche Farbe bei der Neutralisation mit H_2SO_4 in grün übergeht. (Bull. assoc. chim. **10**. Nr. 6; ZRüb. 1893. 142—43.) BODLÄNDER.

Ed. Hirschsohn, *Über eine Reaktion auf Cineol und Nachweis desselben in ätherischen Ölen.* (Schluſs von S. 503.) Die Jodolreaktion lieferte ein negatives Resultat bei folgenden äth. Ölen: Ol. Erigeron, Ol. Estragon, Ol. Foeniculi, Ol. Galbani, Ol. Gaultheriae, Ol. Geranii, Ol. Lauri ceras., Ol. Levistici, Ol. Linaloes, Ol. Macidis, Ol. Majoranae, Ol. Matico, Ol. Melissae Ostind., Ol. Menth. crisp., Ol. Menth. pip., Ol. Millefolii, Ol. Myrhae, Ol. nuc. Moschat, Ol. Origan. Cret., Ol. Patschouly, Ol. Petroselini, Ol. Phellandri, Ol. Piperis, Ol. Pulegii, Ol. Rosmarini, Ol. Rutae, Ol. Sabinae, Ol. Santali, Ol. Sassafras, Ol. Serpentariae, Ol. Sinapis, Gl. Tanaceti, Ol. Thymi, Ol. Valerianae, Ol. Verbenae, Ol. Vetirer., Ol. Ylang-Ylang, Ol. Zingiberis.

Nach kürzerer oder längerer Zeit gaben dagegen mit Jodol Krystalle, die mit KOH-Lsg. gekocht, Cineolgeruch entwickelten: Ol. Eucalypti, Ol. Galangae, Ol. Hyssopi, Ol. Kuromoji, Ol. Lauri, Ol. Lauri, benzoin., Ol. Lavandulae, Ol. Lavandulae Spicae, Ol. Millefolii, Ol. Origan. vulg., Ol. Rosmarini, Ol. Saturejae und Ol. Serpylli.

Von den zuletzt angeführten Ölen wurde bisher kein Cineol nachgewiesen in: Ol. Absinthii, Ol. Hyssopi, Ol. Kuromoji, Ol. Lavandulae, Ol. Lauri benz., Ol. Millefolii, Ol. Origan. vulg., Ol. Saturejae und Ol. Serpylli. — Cineol wird sich vermutlich noch in den ersten Fraktionen anderer äth. Öle auffinden lassen. Vf. entdeckte es derart in Basilicumöl, Krausemünzöl u. Pfeffermünzöl. (PRu. **32**. 67—71.) HEFELM.

Die Seife *und der künstlich gefärbte Wein.* Läfst man Rotwein in Seifenlsg., wie sie zur Härtebestimmung im W. angewandt wird, eintröpfeln, so wird der Wein, falls er keine fremden Farbstoffe enthält, fast vollständig entfärbt, während eine Reihe von fremden Farbstoffen wie: Fuchsin, Kochenille, Blauholz, Rosenpappel, Mohn, Phytolacca, Holunderbeeren etc. mehr oder weniger charakteristische Rot-, Blau-, Violett- und Braunfärbungen der Seifenlsg. hervorrufen. Man verd. 5 ccm neutrale, hydrotimetrische Seifenlsg. mit 5 ccm W. und tröpfelt 10—12 Tropfen des zu untersuchenden Rotweines hinzu. Reiner Rotweinfarbstoff giebt nur eine sehr schwache graue Färbung, Fuchsin färbt intensiv rosa etc. Nur bei genauer Einhaltung der Vorschrift leistet die Probe diagnostische Dienste. (Rev. vinicole; RFa. **6**. 105.) HEFELMANN.

A. Lidow, *Über die Elaidinreaktion.* Die Unveränderlichkeit der trocknenden Öle beim Behandeln mit salpetriger Säure im Gegensatz zu den nicht trocknenden, die hierbei durch Übergang von Oleïn in das isomere Elaidin fest werden, erklärt Vf. für nur scheinbar. Die Elaidinreaktion wird ausgeführt durch Hinzufügen von gepulvertem KNO_2 zur Lsg., resp. Emulsion des Öles in Eisessig. Nach Mafsgabe der Neutralisation der Essigsäure scheidet sich an der Oberfläche ein farbloses bis gelb und rot gefärbtes Öl ab, das in einigen Fällen trocknete. Dasselbe ist zäher und schwerer, als das ursprüngliche. So für Leinöl D^{18}. 0,932 : D^{20}. 0,971; Ricinusöl

D^{18}. 0,965 : D^{18}. 0,995; bei niedrigerer Temperatur wird letzteres noch zäher, bei +12—14° beinahe fest, unter Ausscheidung von Nadeln. Auch der Verseifungskoeffizient wird bedeutend höher; so für Leinöl 193 : 244; Ricinusöl 181 : 242, resp. 245. Die HEHNER'sche Zahl nimmt ab. Die fetten Säuren krystallisieren leicht im Gegensatz zu denen im ursprünglichen Öl und besitzen höheren F. und E. Die Jodzahl ist bedeutend niedriger. Endlich enthalten die Öle nach dem Behandeln mit N_2O_3 Stickstoff in der Menge von 1—2,5%. Bei 100° tritt Zers. ein, indem das Öl dunkler wird und Stickoxyde entbindet. Es findet also neben der Isomerisation Addition von N_2O_3 statt. Durch Reduktionsmittel geht dieser Rest in die Amidogruppe über, wobei zugleich der N-Gehalt abnimmt, und verläuft die Rk. beim Behandeln mit Zinnchlorür in alkoh., mit HCl angesäuerter Lsg. ganz anders als mit H_2S. Mit Zinkstaub u. Essigsäure geht die Reduktion sehr langsam vor sich, mit Ag-Staub u. Essigsäure sehr schnell. — Die Verss., analoge Verbb. beim Behandeln der reinen Fettsäuren mit Essigsäure u. KNO_2 zu erhalten, gaben negative Resultate. (*Ż.* [1.] **24**. 515—24. 10/9.* 92.) WIHTOL.

J. Lewkowitsch, *Beiträge zur Analyse von Fetten.* (Msc. [4.] **7**. 227—48. — C. **92**. I. 652.) ARENDT.

H. Droop Richmond, *Notiz über die Theorie und Praxis der Methode von Reichert.* Gegen WILSON's Annahme, daſs die Art und Menge der Salze in der Fl., aus der die flüchtigen Fettsäuren abdestilliert werden, die Menge der übergehenden Säure beeinflusse (**92**. II. 942), verweist Vf. auf seine Unterss. über die Dest. der Buttersäure aus wss. Lsg. (**92**. II. 674), aus denen hervorgeht, daſs innerhalb praktisch wichtiger Grenzen sich ein Unterschied in der Ausbeute an flüchtigen Säuren bei Variierung der Menge und der Art der Salze nicht ergiebt. (Anl. **18**. 64—65. März.) BODLÄNDER.

Adolf Jolles, *Über die Fehlerquellen bei der polarimetrischen Zuckerbestimmung des Harnes nach Einführung von Benzosol.* Die polarimetrische Zuckerbestimmung im Harn liefert zwar in der Mehrzahl der Fälle annähernd richtige Resultate, verbürgt aber wegen der Ggw. anderer optisch aktiver Substanzen niemals ein scharfes Resultat, zumal bei der Bestimmung geringer Zuckermengen, z. B. von 0,1—0,8%. Ganz unzuverlässig wird das polarimetrische Resultat, wie Vf. fand, wenn der Patient *Benzosol*, d. h. Benzoylguajakol, $C_6H_4<^{OCH_3}_{O.COC_6H_5}$, eingenommen hat. Benzosol wird seit 1890 gegen Diabetes angewendet u. ist neuerdings von KORCZYNSKI u. MARIAN PIATKOWSKI besonders empfohlen worden. Letzterer schloſs aus der Titration mit FEHLING'scher Lsg. in Verb. mit dem Verschwinden der Rechtsdrehung des Harns nach Eingabe von Benzosol, daſs der betr. Harn zuckerfrei sei. Benzosol ist zwar an sich optisch inaktiv, bildet aber bei dem Passieren des menschlichen Körpers einen im Harn auftretenden, linksdrehenden Körper, der unter geeigneten Umständen die durch 1% Zucker bewirkte Rechtsdrehung völlig verdecken kann. — Vf. hält einerseits die günstige Wirkung des Benzosols bei Diabetes noch nicht für erwiesen und warnt andererseits davor, einen Harn, der die Guajakolreaktion liefert, polarimetrisch auf Zucker zu prüfen. (WiPr. 1893. Nr. 9; Sep. v. Vf. Wien. Lab. v. M. u. A. JOLLES.) HEFELMANN.

J. Brand, *Über die Analyse von Brauerpech.* Früher wurde als Brauerpech nur reines Fichtenpech benutzt, neuerdings dagegen werden verschiedene Mischungen aus Kolophonium, verschiedenen Fetten und fetten Ölen, Harzölen, Paraffinen, Erdwachsarten für sich oder mit reinem Pech gemischt, dargestellt und als Brauerpech verkauft. Groſsenteils erfüllen diese Mischungen ihren Zweck, manchmal jedoch verleihen solche Peche dem Biere fettigen, ranzigen oder brenzlichen Geruch u. Geschmack.

Analyse von Brauerpech. 1. Löslichkeit in A. Gehalt an Paraffin und Wachsarten. 100 g gröblich zerkleinertes Pech übergießt man mit 200 ccm 95%ig. A. u. läßt unter Umrühren bis zur Lsg. des Peches stehen. Der Rückstand (Wachsarten, Paraffin, Bestandteile überhitzten Peches, Farben wie Fe_2O_3, $PbCrO_4$) wird auf ein tariertes Filter gebracht und mit sd. A. extrahiert. Im Filtrat scheiden sich Wachs u. Paraffin in fast weißem Zustande aus u. werden gewogen. $^1/_2$% Paraffin ist auf diese Weise noch sicher zu entdecken. Der in sd. A. unl. Rückstand besteht aus natürlichen Verunreinigungen des Peches u. aus Mineralfarben. Letztere, zumal $PbCrO_4$, sind zu beanstanden.

2. F. des Peches. Feines Pechmehl wird in ein Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen gebracht. Das Röhrchen wird in ein Becherglas mit W. gebracht u. langsam erwärmt. Der Übergang von dem mehlig Undurchsichtigen zum Klarwerden und Zusammensintern ist sehr scharf: Übereinstimmung zwischen zwei Verss. innerhalb 2°.

3. Harzöl. 5 g Pech werden mit 10 ccm 95%ig. A. bis zur Lsg. am Rückflußkühler erhitzt und erkalten gelassen. Zur klaren, filtrierten Harzlsg. werden nun 10 ccm 10%ig. alkoh. KOH-Lsg. gegeben, 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht und, nachdem die Fl. etwas erkaltet, mit 50 ccm W. versetzt: Milchige Trübung zeigt Harzöl oder Schmieröl an; reines Fichtenpech giebt nur schwache Trübung, Kolophonium sofort klare Lsg., ebenso mit Fetten versetztes Kolophonium oder Fichtenharz. Bei 4—6 Stunden langem Stehen bei 30—50° scheidet sich aus der milchigen Fl. fast alles Harz- und Schmieröl in großen Tropfen ab, die man isoliert und auf dem Pt-Blech beim Verbrennen leicht durch den Harz- oder Paraffingeruch als Harz- oder Schmieröl erkennt.

4. Fette und fette Öle. Modifikation des Verf. von TWITSCHELL. Man löst 3 g Pech in 30 ccm absol. A. und leitet trocknes HCl-Gas unter Eiskühlung ein. Nach $^1/_2$ Stunde ist die HCl-Absorption beendet. Man spült die Fl. in ein großes Becherglas, spült mit absol. A. nach, verd. mit W. auf ca. 5 Vol. und kocht unter Einlegen einer Pt-Spirale bis zur Klärung der Fl. Nach dem Erkalten zieht man die Fl. von der erstarrten Harzmasse ab, entsäuert diese mit W., l. sie in 20—40 ccm Ä., wäscht die Lsg. mit demselben Vol. W., schüttelt mit 5 ccm 10%ig. alkoh. KOH-Lsg. und 50 ccm W. Die äth. Lsg. der Fettsäureester wird verdampft, der Ester mit 10%ig. alkoh. KOH-Lsg. verseift und aus der Seife die Fettsäure isoliert. Die alkal. Fl. unter der äth. Fettsäurelsg. ist eine Harzseifenlsg., aus der auf Säurezusatz die Harzsäure gefällt wird. — Das Verf. von v. MILKOWSKI (**90**. II. 980) leistete weniger gute Dienste wie das von TWITSCHELL. — Ohne Esterifizierung oder Verseifung lassen sich Fette und Öle wie folgt nachweisen:

Man gießt eine Lsg. des mit Fett versetzten Peches in Methylalkohol in überschüssigen Methylalkohol ein. Da Methylalkohol mit Fettharzmischungen nur in konz. Zustande eine klare Lsg. liefert, so scheidet sich im überschüssigen Methylalkohol das Fett zunächst als Emulsion, später als Tropfen oder Flocken aus, die durch Zentrifugieren leicht abgetrennt werden können.

Pichversuch. Man erhitzt 15 g Pech in einem Messinggefäß, mit Abzugsrohr (für die Dämpfe) und Thermometer, auf 300°, gießt die M. in vorher auf 100° erwärmte Fäßchen und verteilt das Pech durch Umschwenken. Der Geruch giebt hier schon Fingerzeige über die Art der etwaigen Zusätze. Der Vers. belehrt ferner über die Härte und Gleichmäßigkeit des Pechüberzugs. Nach dem Erkalten wird das gepichte Gefäß, ohne es vorher mit W. auszuschwenken, mit W. gefüllt u. 1—2 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit prüft man, ob das W. außer dem schwachen, aromatischen Pechgeschmack noch einen unangenehmen Nebengeschmack bekommen hat. (ZBr. **16**. 67—71. München. Wiss. Station f. Brauerei.) HEFELMANN.

G. Cugini, *Bestimmung des Sandes als Fälschungsmittel landwirtschaftlicher Sämereien.* Das Verf. beruht auf dem Unterschiede des spezifischen Gewichtes. Man schüttelt 5—10 g der Samen mit Chloroform und zieht dann durch eine am Boden des Cylinders, in dem die Operation vorgenommen wird, angebrachte verschliefsbare Öffnung den aus Sand bestehenden Bodensatz ab. Diese Fl. wird in einem Glasgefäfse aufgefangen, aus dem man dann das Chlf. von dem abgesetzten Sande möglichst abgiefst, worauf man dann den Sand auf dem Wasserbade trocknet und wägt. (Staz. **23**. 568—71. Dez. 1892.) SACHSSE.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Zum Nachweis von fremden Fetten im Wollfett.* GRAFF (S. 504) hatte jüngst das von den Vff. (S. 142) angegebene Verf. der der Verseifung mit alkoh. KOH-Lsg. unter Druck als nicht genügend scharf und überhaupt als unzweckmäfsig bezeichnet. Für reines Wollfett fanden Vff. die Verseifungszahlen: 83,44—85,36, im Durchschnitt 85,3. Das Verf. gestattet, wie Vff. zugeben, allerdings nicht den Nachweis von 2% Glycerinfett, giebt aber schon deutliche Ausschläge bei Ggw. von 5% Glycerinfett. Erhält man bei Unters. eines Wollfettes eine Verseifungszahl über 85,3, so berechnet man das Plus auf Olivenöl oder irgend ein anderes Normalfett. Lanolin ergab Ende 1892 Verseifungszahlen von 83,4 und 85,0, deutsches Wollfett (Adeps lanae) dagegen zu gleicher Zeit: 99,4—99,3—95,3—93,2 und erst Anfang dieses Jahres: 87,8—85,3—84,8, woraus Vff. schliefsen, dafs Adeps lanae jetzt in anderer Beschaffenheit in den Handel gebracht wird, als am Schlusse des Vorjahres. Diese Beobachtung ist GRAFF entgangen. Auch bei Ggw. von Paraffin giebt das Verf. der Vff. zutreffende Werte, wenn man das nach der Verseifung des Wollfettes auf der Seifenlsg. schwimmende Paraffin nach dem Waschen mit h. W. u. Trocknen für sich bestimmt. (PZtg. **38**. 150—51. London.) HEFELM.

J. Arthur Wilson, *Über die Bestimmung von Wasser und freiem Fett in der Seife.* (JACh. **6**. 609—10. — C. **92**. II. 949.) BODLÄNDER.

Ferdinand Jean, *Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder.* Man kocht mit W., sättigt die Lsg. der freien Säuren mit Magnesiumcarbonat, filtriert, dampft ein, führt durch Erhitzen die Magnesiumsalze der organischen Säuren (Gallussäure, Tannin) in Magnesia über, nimmt mit W. auf u. bestimmt im Filtrat die Magnesia, der eine äquivalente Menge freie H_2SO_4 entspricht. (BPar. [2.] **9**. 98—99. [1/2.*].) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Über die Rolle des Chlorcalciums bei dem Weldonprozefs.* Schon WELDON selbst hatte erkannt, dafs bei der Regeneration des Braunsteins die Anwesenheit von Chlorcalcium wesentlich sei, und es wurde als das günstigste Verhältnis 2—2,5 Mol. $CaCl_2$ auf 1 Mol. $MnCl_2$ angegeben. Vf. konnte diese günstige Wirkung des $CaCl_2$ bestätigen, und zwar zeigte es sich, dafs die Menge des regenerierten Braunsteins wächst mit der Menge des anwesenden $CaCl_2$. So wurden unter sonst gleichen Bedingungen bei einem Verhältnis von $Mn(OH)_2$ $^1/_2CaO$: $CaCl_2$ wie 1 : 1 77% des MnO in MnO_2 übergeführt, bei einem Verhältnis 1 : 3 83%, bei 1 : 6 85%. Dagegen geht bei Anwesenheit von mehr $CaCl_2$ die Oxydation langsamer von statten, so dafs für die Praxis wohl das Verhältnis 1 : 3 das günstigste sein dürfte. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte einmal die gröfsere Löslichkeit von Kalk in $CaCl_2$-Lsg. sein, bedingt durch die Bildung von Calciumoxychlorid (vgl. ZAHORSKY, S. 380). Diese Erklärung allein reicht jedoch nicht aus, da die Anwesenheit von KCl und NaCl, die gleichfalls gute Lösungsmittel für CaO sind, nicht in gleichem Mafse günstig bei dem Weldonprozefs wirkt. Daneben dürfte nun die Löslichkeit

von $Mn(OH)_2$ in $CaCl_2$-Lsgg. in Betracht kommen. Diese Löslichkeit wird auch der Grund sein, dafs bei gröfserem $CaCl_2$-Zusatz die Rk. anfangs verlangsamt wird, da, wie WELDON gefunden hat, alle in Lsg. befindlichen Mangansalze die Oxydation des MnO verzögern. Dies häufig beobachtete Zusammenbacken des Manganniederschlages beruht nach Vf. nicht auf Bildung von Calciumoxychlorid, wie POST annahm, sondern vielleicht auf der Bildung von einem sehr basischen Calciummanganat oder einer Verb. von Kalk und Manganoxydul. (JSI. **91**. 882—84; Msc. [4.] **7**. 221—26.)

MUHLERT.

J. D. Pennock, *Analyse eines Absatzes, der sich bei der Fabrikation von Natriumdicarbonat nach dem Ammoniaksodaprozefs gebildet hat.* Der Absatz bildet sich in einer Röhre, durch welche NH_3- und CO_2-haltige Salzlsg. geleitet wird. Ein früher untersuchtes krystallinisches Prod. hatte die Zus. 22% NaCl, 40,62% $MgCO_3$, 31,56% Na_2CO_3, nahe entsprechend der Formel $NaCl.MgCO_3.Na_2CO_3$. Ein Absatz, der sich in derselben Röhrenleitung bei niederer Temperatur gebildet hat, stellt eine zusammenhängende, weifse, halb durchsichtige, krystallinische M. dar und enthält, abgesehen von Verunreinigungen, 39,5% $MgCO_3$ und 57,8% Na_2CO_3, was der Vf. durch die Formel $MgCO_3.Na_2CO_3$ ausdrückt. (Das Molekularverhältnis $MgCO_3$: Na_2CO_3 ist 1 : 1,16. Ref.) Bei Digestion des gepulverten Absatzes mit 100 ccm W. von 20—100° während einer halben Stunde lösten sich 2,82—3,60% des Pulvers auf. Die Lsg. enthielt 0,1086—0,1570 g Na_2CO_3 und 0,0328—0,0232 g $MgCO_3$. Das Prod. wird also durch W. nur schwer zersetzt. (JACh. **6**. 621—25. Nov. 1892.) BODL.

Die Kryolitverarbeitung *in der Eresund'schen Fabrik in Kopenhagen.* Die Fabrik in Kopenhagen ist die einzige europäische, die Soda aus Kryolith herstellt. Die Zers. des Minerals erfolgt durch Glühen mit Kreide nach der Gleichung:

$$Na_3Al_2F_{12} + 6CaCO_3 = Na_2Al_2O_6 + 6CaF_2 + 6CO_2.$$

Die aus dem Ofen gezogene Masse wird mit W. ausgelaugt, bis die Lauge eine Konzentration von 32—33° Bé. erreicht. Die letzten verdünnten Laugen dienen zur Extraktion frischen Materials. Das nach der Extraktion zurückbleibende Fluorcalcium findet in der Flaschenfabrikation Verwendung. Die Lauge wird mit CO_2 behandelt, vom ausgeschiedenen Thonerdehydrat abgezogen und zur Krystallisation von Soda eingedampft. Das Thonerdehydrat enthält immer noch etwas Soda; es ist, weil eisenfrei, wertvoll zur Herstellung von Aluminiumsalzen für die Färberei und für Gewinnung von Aluminium. Man mengt behufs Bereitung des Sulfats das Thonerdehydrat mit einem Gehalt von 40% Al_2O_3 mit H_2SO_4 von 58° Bé. und erhält ein Prod. mit 18% Al_2O_3, in dem das Verhältnis Al_2O_3 : SO_3 1 : 2,85 ist. Dieses noch etwas basische Prod. ist fest, glasig, sehr porös und wird als Pulver verkauft. Die Fabrik verarbeitet jährlich 40 000 Zentner Kryolith. (BHZ. **52**. 69—71. 3/3.) BODL.

N. Kjellberg, *Schmelzversuche zur Ermittelung des Verhaltens der Phosphorsäure im Hochofenprozesse und des Einflusses des Phosphors auf die Zusammensetzung des Roheisens.* Der Phosphor eines Erzes verteilt sich beim Hochofenbetrieb zwischen Roheisen und Schlacke in einem Verhältnis, das vom Phosphorgehalt, der Ofentemperatur und der sauren oder basischen Natur der Beschickung abhängt, so zwar, dafs niedrige Temperatur und basische Beschickung den Phosphorgehalt des Roheisens erniedrigt. Um die Bedingungen genauer zu ermitteln, unter welchen die phosphorreichen Eisenerze von Grängesberg und Gellivara in Schweden mit 0,2 bis 3,6% Phosphor und 51—69% Eisen am besten verhüttet werden können, wurden im Hochofen der Filipstader Bergschule unter verschiedenen Bedingungen Probeschmelzen, jedesmal mit 4 Tonnen Erz, angestellt. Jedes Erz wurde bei saurer und bei basischer Beschickung, sowie bei höherer und bei niederer Temperatur durchgesetzt und Roheisen und Schlacke analysiert. Aus den Versa. ergab sich, dafs bei

einem Phosphorgehalt der Erze unter 1¼% weder niedrige Ofentemperatur, noch geringere Silicierung der Schlacke den Übergang des gröfsten Teiles des Phosphors in das Roheisen verhindert; dasselbe enthielt 90—95%, die Schlacke 5—10% des Phosphors. Bei gröfserem Phosphorgehalt geht etwas mehr in die Schlacke über, und der Einfluſs niedriger Temperatur und basischer Beschickung vermindert die in das Roheisen übergehende Phosphormenge um so mehr, je phosphorreicher das Erz ist. Bei einem Gehalt von 2,5—3,5% Phosphor im Erze bewirkt hoher Erzsatz und basische Beschickung, daſs 40—50% des Gesamtphosphors verschlackt werden. Hohe Temperatur und saure Schlacke bewirken, daſs nur 5% des Gesamtphosphors in die letztere übergehen. Eine Verflüchtigung von Phosphor aus dem Hochofen scheint nicht stattzufinden. Der Kohlegehalt des Roheisens sinkt mit zunehmendem Phosphorgehalte; aber dieser Einfluſs des Phosphors tritt erst bei Gehalten über 3% des Roheisens hervor. Auch der Gehalt an Silicium wird durch Phosphor vermindert. Roheisen mit mehr als 4% Phosphor enthält gewöhnlich nicht mehr Silicium als Stahl. Erze mit 0,25, 0,50, 0,75 und 1,0% Phosphor und 50% Eisen geben Roheisen mit etwa 0,5, 1,0, 1,4 und 1,9% Phosphor. Um Roheisen für das basische MARTIN-Verfahren mit nicht mehr als 0,6% Phosphor zu erblasen, muſs man Erze mit höchstens 0,4% anwenden, für Gieſsereiroheisen Erze mit höchstens 0,6%. Für Thomasroheisen mit wenigstens 2% Phosphor müssen die Erze mindestens 1,6% enthalten. (Jernk. annales. 1892. III; D. **287**. 207—10. 3/3.) BODLÄNDER.

J. Novel, *Neues Lötverfahren für Aluminium und andere Metalle.* Zum Löten des Aluminiums empfiehlt Vf.: Lot Nr. 1: reines Zinn, F. 250°; Nr. 2: Zinn 1000 g, Blei 50 g, F. 280—300°; Nr. 3: Zinn 1000 g, Zink 50 g, F. 280—320°. Diese drei Lote geben dem Aluminium keine Färbung, sie können somit bei der Fabrikation von Phantasieartikeln benutzt werden, die man jetzt massenhaft herstellt. Die folgenden Lote geben dem Aluminium eine schwache gelbe Färbung, haben aber den Vorteil, erst bei höherer Temperatur zu schm., und sind härter und fester. Lot Nr. 4: reines Zinn 1000 g, Kupfer 10—15 g, F. 350—450°; Nr. 5: Zinn 1000 g, Nickel 10 bis 15 g, F. 350—450°. Der Gebrauch dieser Lote ist namentlich angezeigt erstlich bei den verschiedenen Gegenständen, die man jetzt aus verzinntem oder emailliertem Eisen, Kupfer, Zink, Nickel etc. macht, die aber vorteilhaft ersetzt werden könnten durch andere aus Aluminium, und zweitens bei Bauarbeiten. Zum Löten der Aluminiumbronze dient Lot Nr. 6: Zinn 900 g, Kupfer 100 g, Wismut 2—3 g, F. 350—450°. Dieses Lot hat Goldfarbe, die man durch mehr Kupfer verstärken, durch weniger vermindern kann. (Cr. **116**. 256—57. [6/2.*].) SACHSSE.

M. Hönig, *Studien über die Aufarbeitung der Strontianrückstände* Bei der Melasseentzuckerung nach dem SrO-Verf. geben die Rückstände nach der zweiten Regeneration keine verwertbaren Mengen an SrO ab, weil Sr gröfstenteils nicht mehr als $SrCO_3$, sondern als ein Gemenge desselben mit Silikat, Aluminat, Sulfat und Phosphat enthalten und durch gröfsere Mengen von Ca-, Fe- u. Al-Verbb. u. Sand verunreinigt ist. Die Grenzwerte des SrO-Gehaltes, die LÖWINSOHN u. STRIEGLER auf 35 und 40% angeben, sind nach Unterss. Vfs. auf 30 u. 43% festzusetzen, wie folgende Analysen von SrO-Rückständen aus Österreich beweisen.

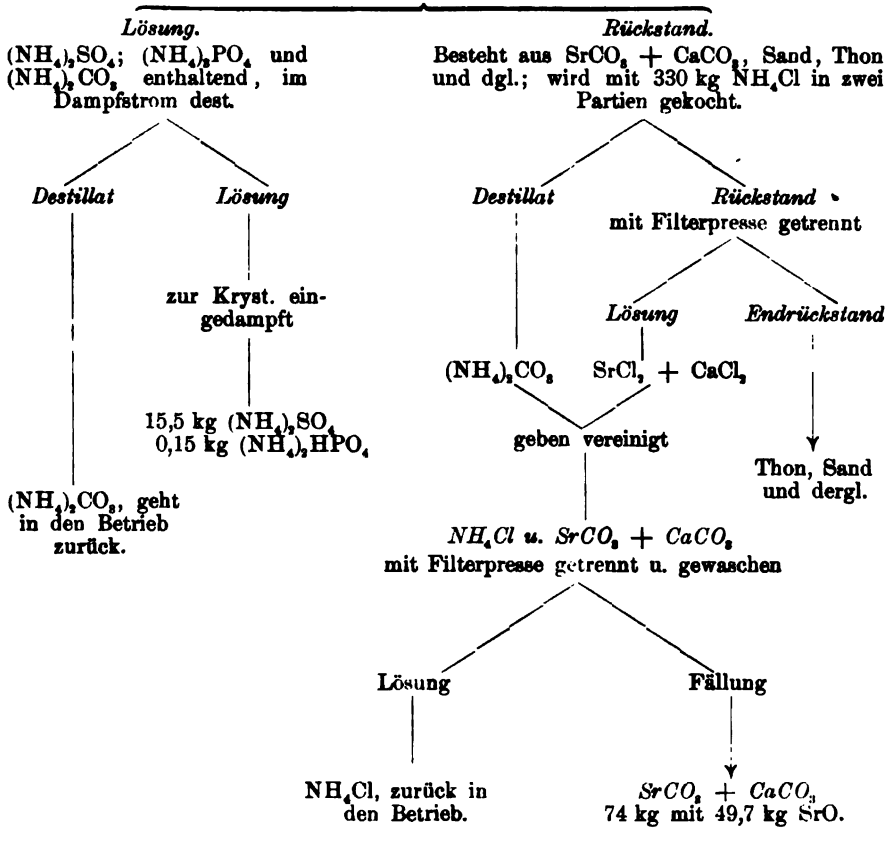
	SiO_2	SO_3	CO_2	P_2O_5	$Fe_2(Al_2)O_3$	SrO	CaO	H_2O
I.	13,57	8,58	9,47	0,17	2,07	29,98	6,24	29,92
II.	6,64	10,69	5,40	0,12	2,61	43,42	9,85	21,27.

In der Praxis gehen pro 1 Meterzentner verarbeiteter Melasse 3,2% SrO mit den Rückständen verloren. — Zur Wiedergewinnung des SrO lösen E. O. LIPPMANN, G. LUNGE u. WENDTLAND die Rückstände in HCl, fällen in der Lg. SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 mit $Ca(OH)_2$ u. dampfen die Lg. nach dem Filtrieren so weit ein, bis $SrCl_2$ auskrystallisiert. Das gesamte $SrCl_2$ soll auf diese Weise krystall. erhalten und

durch Einw. von NH_3 und CO_2 in ein 90–95%iges Carbonat übergeführt werden. $SrSO_4$, das $^1/_4$—$^1/_3$ des Gesamt-SrO der Rückstände ausmacht, wird nach diesem Verf. nicht verwertet. — LÖWINSOHN u. M. STRIEGLER glühen die Rückstände zunächst mit Kohle, um $SrSO_4$ zu SrS zu reduzieren, und kochen dann die M. mit NH_4Cl, wodurch alles SrO u. SrS, sowie CaO in Chloride umgewandelt werden. In die vom Schlamme getrennte Chloridlsg. leitet man das bei der vorigen Rk. entw. NH_3, sowie CO_2 ein. Vf. erachtet dieses Verf. als einen entschiedenen Fortschritt gegenüber den älteren, glaubt aber, daſs die Reduktion des $SrSO_4$ eine unvollkommene ist.

Vf. empfiehlt ein neues Verf. zur Aufarbeitung der SrO-Rückstände, das sich in folgende 3 Operationen gliedert: 1. Umwandlung der Oxyde, Sulfate u. Phosphate von SrO u. CaO in Carbonate durch Digerieren der auf's feinste zerkleinerten Rückstände bei gewöhnl. Temperatur mit $(NH_4)_2CO_3$ unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2. — 2. Überführung der so entstandenen Carbonate in Chloride durch Kochen mit NH_4Cl, wobei eine den in Lsg. gebrachten Chloriden äquivalente Menge an $(NH_4)_2CO_3$ entweicht. — 3. Fällung der gel. Chloride mittels $(NH_4)_2CO_3$, das nach 2. gewonnen wird. Der geschilderte Kreisprozeſs wird durch folgendes Schema erläutert:

100 kg SrO-Rückstände mit 43,42% SrO und 10,69% SO_3 auf einer Naſsmühle zu feinem Schlamm zerrieben, werden mit 120 l konz. NH_3-W. unter Zuleiten von CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, hierauf auf Nutschen filtriert und gewaschen.



Die Rentabilität des Verfahrens hängt lediglich davon ab, daſs die NH_3-Verluste auf das geringste Maſs, wie in den Solvaysodafabriken, beschränkt werden. (ÖC. **21**. 931—36. Brünn. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

A. Stift, *Die Krankheiten der Zuckerrübe.* Vf. bespricht die Krankheiten der Zuckerrübe im allgemeinen und im besonderen die Krankheitsform, die durch den sogen. Wurzeltöter Rhizoctonia violacea hervorgerufen wird. Eine andere, bisher noch nicht bekannte Krankheitsform fand Vf. an Rüben, die aus Mähren eingesandt waren. Diese Rüben waren stellenweise mit einem rotbraunen Überzuge versehen, der an manchen Exemplaren nur den Schwanz der Rübe und die kleinen Seitenwurzeln bedeckte und einen Teil des Rumpfes und den Kopf vollständig frei lieſs. Ein bestimmtes Urteil über diese Krankheit läſst sich noch nicht geben, doch scheint dieselbe für den Rübenbau und die Zuckerfabrikation ohne besondere Bedeutung zu sein. (ÖU. 1892. Sep. v. Vf. 1—13.) SACHSE.

J. Brössler, *Fortschritte und Neuerungen auf dem Gebiete der Fabrikation von Stärke, Dextrin, Traubenzucker etc. Über Stärkezucker und seine Verwendung zur Weinverbesserung.* Seit 10 Jahren ist die Verwendung des Stärkezuckers zur Weinverbesserung in fast allen Ländern untersagt. Fester Stärkezucker wird fast nur noch für Brauereizwecke in England verwendet. Die mittlere Zus. des käuflichen Stärkezuckers ist folgende:

	Deutsche u. österr. Fabrikate	Amerikanische Fabrikate
Dextrose	64,3%	73,4%
Unvergärbare Stoffe	18,0 „	9,1 „
Wasser	17,0 „	17,6 „
Asche	0,7 „	0,7 „

Zur Darst. des Stärkezuckers wird im allgemeinen Kartoffelstärke, selten nur Maisstärke, mit HCl oder H_2SO_4 in verschiedenen Verdünnungsverhältnissen und unter den verschiedensten Dampfdrucken bis zum Verschwinden der Dextrinreaktion behandelt. Neben Zucker entsteht eine Reihe von Zwischenprodukten zwischen Stärke und Zucker, deren Natur noch nicht erforscht ist. — Die unvergärbaren Bestandteile des Stärkezuckers werden zumeist als gesundheitsschädlich oder wenigstens als bedenklich erachtet. Die Sirupe enthalten davon in den meisten Fällen weit mehr als die festen Stärkezucker, aber es ist nicht bewiesen worden, daſs die Sirupe mehr gesundheitsschädliche Stoffe enthalten. Im Handel kommen weit mehr reine Sirupe als feste Stärkezucker vor; der wasserhelle Kapillarsirup enthält weder überschüssige Säure, noch überschüssigen Gips, ist auch von färbenden Bestandteilen frei, während der feste Stärkezucker zumeist alle diese Verunreinigungen enthält. — In Gegensatz zu SCHMITZ (Diss. Bonn. 1878) hält v. MERING die unvergärbaren Stoffe des Stärkezuckers nicht für gesundheitsschädlich, welche Ansicht C. SCHMITT (B. II. 1000), der aus den unvergärbaren Stoffen Gallisin isolierte, vollkommen teilt. NESSLER, der früher den käuflichen Stärkezucker für unschädlich ansprach, konstatierte später auf Grund von Versuchen von mit Kartoffelzucker behandelten Weinen gesundheitsschädliche Eigenschaften. Nach SCHEIBLER und MITTELMEIER ist das Kohlehydrat der unvergärbaren Teile identisch mit der von E. FISCHER aus Glykose dargestellten Isomaltose. — Des weiteren berichtet Vf. über die Arbeiten von v. RAUMER (**90**. II. 395), MEDICUS und IMMERHEISER (**92**. I. 722) und R. u. W. FRESENIUS (**92**. II. 722) über die Vergärbarkeit der sogen. unvergärbaren Bestandteile des Kartoffelzuckers durch Preſshefe, sowie über die Kritik dieser Arbeiten von C. J. LINTNER (**92**. II. 221). Vf. schlieſst aus den sich widersprechenden Ansichten, daſs ebenso

wenig, wie die Frage der Gesundheitsschädlichkeit, auch die Frage nach der chem. Natur der sogenannten unvergärbaren Bestandteile gelöst ist. — Das deutsche Weingesetz verbietet den unreinen Stärkezucker, und die Technik ist daher bestrebt, möglichst reinen Stärkezucker von höchstem Zuckergehalt zu erzeugen. Die sogen. *Önoglukose*, ein Stärkezucker mit 80—82% Dextrose, wird schon lange in Frankreich zum Gallisieren verwendet, ist aber auch nicht ganz einwandsfrei. Wegen der geringeren Süfsigkeit und der hohen Krystallisationsfähigkeit des reinen Stärkezuckers kann dieser beim Versüfsen der Speisen u. eingemachten Früchte dem Rohr- u. Rübenzucker keine Konkurrenz machen; dagegen empfiehlt Vf. den reinen Stärkezucker für die Bierbrauerei, Weintechnik, Likör- und Essigfabrikation, besonders zum Gallisieren und Petiotisieren. (Schlufs folgt.) (D. **287**. 231—35.) HEFELMANN.

Max Barth, *Weinstatistik für Deutschland* (vergl. **92**. I. 107; **92**. II. 139). M. BARTH erstattete in der Sitzung der Kommission am 4. Juni 1892 Bericht über die *Weinverbesserung* und empfahl die Anwendung einer 30%ig. Zuckerlsg., da auf diese Weise stets Weine erhalten werden, die den Anforderungen des Deutschen Weingesetzes genügen, und da ferner mit Ausnahme ganz extremer Fälle auch stets eine genügende Säureverminderung dadurch erreicht wird. Von einer Stellungnahme zur Weinverbesserung sah die Kommission ab. Betreffs der *Benutzung der bei der Analyse erhaltenen Werte zur Beurteilung der Weine* beschlofs die Kommission auf Grund eines Referates von HALENKE folgendes: a. Eine allgemeine Beurteilung der Weine läfst sich nicht auf die alleinige Bestimmung des Gehaltes an Extrakt, Mineralstoffen und Säure gründen, sondern sie erfordert eine ausführlichere Analyse, etwa in dem Umfange, wie er bei den Unterss. für die Weinstatistik üblich ist. — b. Zur sinngemäfsen Anwendung des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1892, sowie der darauf bezügl. Bekanntmachung des Bundesrates vom 29. April 1892, erscheint es der Versammlung notwendig, dafs als Extrakt der Eindunstungsrückstand des Weines verstanden wird, wie er nach der vom Bundesrat zu erlassenden Vorschrift erhalten wird, jedoch nach Abzug des unvergorenen Zuckers, welcher in dem Weine etwa mehr vorhanden ist, als die auch in völlig vergorenen Weinen sich findende Menge von 0,1 g in 100 ccm. — Betreffs der *vorläufigen Bestimmung über die Zollbehandlung der Verschnittweine und Moste* erkannte man gemäfs einem Referat von W. FRESENIUS allseitig an, dafs sie verbesserungsbedürftig sind und bei der Revision derselben eine Anlehnung an die offiziellen Weinuntersuchungsverfahren dringend zu empfehlen ist. Die Einführung der sonst üblichen Eindunstungsmethode mit $2^1/_2$-stünd. Trocknen erscheint erwünscht. — Die *Zuckerbestimmung im Moste* mufs stets mit FEHLING'scher Lsg. ausgeführt werden, da die Polarisation wegen des wechselnden Gehaltes an Dextrose und Lävulose infolge der stets eingetretenen Resultate keine Berechnung zuläfst. — Unter *Extrakt bei Verschnittweinen* ist nur das zuckerfreie, bezw. 0,1 g Zucker enthaltende Extrakt zu verstehen.

Die Statistik umfafst diesmal die Weinbaubezirke: Rheinhessen, Bergstrafse, Rheingau (incl. Maingau), Mosel- und Saargebiet, Rheinpfalz, Württemberg, Unterfranken, Elsafs-Lothringen. (Schlesien, Sachsen und Thüringen fehlen auch diesmal. Der Ref.)

1. *Rheinhessen.* Referent: MAYRHOFER.

Moste 1891:

	Säure	Mostgewicht
Maxima	16,4%	80,4
Minima	6,3 „	45,8

86 % der Moste besitzen einen Säuregrad von 7—12 ‰, 88 % ein Mostgewicht von 50—70° ÖCHSLE.

Weine 1891.

	D^{15}.	A.	Extrakt	Freie Säure	Glycerin	Asche	P_2O_5	A. : Glycerin
Max.	1,0022	9,36	2,26	1,01	0,770	0,32	0,054	100 : 9,5
Min.	0,9944	4,69	1,77	0,55	0,350	0,19	0,022	100 : 7,6.

2. *Bergstraße (Hessen).* Referent: Weller.

Moste 1889.

	Öchslegrade	Zucker	Säure
Max.	83,4	21,19%	13,30%
Min.	54,0	13,35 „	7,78 „

Weine 1889.

	A.	Extrakt	Freie Säure	Zucker	Glycerin	Asche	P_2O_5	SO_3	A. : Glycerin
Max.	8,71	2,77	0,94	0,23	0,94	0,29	0,052	0,052	100 : 11,6
Min.	7,00	1,73	0,51	0,10	0,55	0,18	0,029	0,009	100 : 7,1

Moste 1890.

	Öchslegrade	Zucker	Säure
Max.	102,7	26,32%	11,20%
Min.	63,1	14,71 „	6,75 „

Weine 1890.

	A.	Extrakt	Freie Säure	Zucker	Glycerin	Asche	P_2O_5	SO_3	A. : Glyc.
Max.	10,00	3,00	0,98	0,20	0,985	0,29	0,057	0,066	100 : 11,6
Min.	7,40	1,93	0,50	0,05	0,757	0,16	0,034	0,012	100 : 8,6

Moste 1891.

	Öchslegrade	Zucker	Säure
Max.	96,0	24,02%	10,35%
Min.	64,1	14,60 „	7,88 „

Weine 1891.

	A.	Extrakt	Freie Säure	Zucker	Glycerin	Asche	P_2O_5	SO_3	A. : Glyc.
Max.	10,08	3,04	0,89	0,21	1,009	0,351	0,078	0,090	100 : 12,4
Min.	7,30	1,79	0,495	0,03	0,587	0,180	0,030	0,014	100 : 7,6

3. *Rheingau (incl. Maingau).* Reff.: R. Fresenius, E. Borgmann, W. Fresenius.

Moste 1891.

	Öchslegrade	Zucker	Säure
Max.	96,5	20,80%	12,15‰
Min.	63,5	12,99 „	7,65 „
Mittel	77,89	16,05 „	9,75 „

Weine 1890.

	D^{15}.	A.	Extr.	Freie S.	Essigs.	Asche	Glycerin	SO_3	SO_2	A. : Glyc.
Max.	1,0000	10,43	3,65	0,72	0,0828	0,36	1,39	0,036	0,017	100 : 17,37
Min.	0,9932	5,94	2,21	0,36	0,0228	0,16	0,74	0,002	0,002	100 : 7,34
Mittel	0,9969	8,39	2,70	0,58	0,0640	0,22	0,96	0,0136	0,007	100 : 12,46.

4. *Mosel- und Saargebiet.* Reff. die vorigen.
Maxima, Minima und Mittel fehlen.

5. *Reinpfalz.* Reff.: Halenke und Möslinger.

Moste 1891.

		Öchslegrade	Säure ‰.
Oberes und mittleres Gebirg	Max.	73,6	10,95
	Min.	55,7	7,50
Unteres Gebirg	Max.	94,5	11,25
	Min.	60,3	5,18.

Der Ertrag war bei gespritzten Reben mindestens der doppelte als bei ungespritzten Reben unter sonst gleichen Verhältnissen. Gespritzte Reben zeigten mehr Grade Öchsle, mehr Dextrose u. Lävulose, dagegen weniger Säuren als ungespritzte. — *Weine 1890* u. *1891:* Maxima und Minima fehlen.

6. *Württemberg.* Referent: G. Abel.

Für Moste u. Weine von 1891 sind Maxima u. Minima nicht berechnet.

7. *Unterfranken.* Referenten: Medicus, Omeis u. Tull.

Moste 1890.

	Öchslegrade	Säure
Max.	91	10,0‰
Min.	51	7,1‰.

Weine 1891.

	A.	Extrakt	Gesamtsäure.
Max.	9,07	2,67	0,962.
Min.	5,44	1,87	0,580.

8. *Elsafs-Lothringen.* Referent: M. Barth, Glaser u. Laib.

Moste 1891.

		Öchslegrade	Zucker	Säure.
Ober-Elsafs.	Max.	94	19,98	13,4‰
	Min.	47	9,44	6,2 „
	Mittel	71	15,66	9,6 „
Unter-Elsafs.	Max.	85,5	19,61	14,4 „
	Min.	42	8,28	7,5 „
	Mittel	66	14,01	10,3 „
Lothringen.	Max.	77	16,39	13,7 „
	Min.	42	8,39	9,5 „
	Mittel	60	12,37	11,7 „

Weine 1890. Weifsweine. Ober-Elsafs.

	Extr.	Asche	A.	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	P_2O_5	Extr.-Rest
Max.	2,34	0,33	8,50	0,67	0,70	0,22	0,02	0,054	1,60
Min.	1,58	0,17	4,12	0,34	0,45	0,03	0,001	0,028	0,95
Mittel	1,89	0,24	6,16	0,48	0,60	0,11	0,004	0,037	1,27
					Unter-Elsafs.				
Max.	2,17	0,39	8,64	0,47	0,82	0,30	0,01	0,047	1,61
Min.	1,66	0,17	3,76	0,23	0,45	0,033	0,001	0,025	0,96
Mittel	1,86	0,23	6,14	0,53	0,63	0,11	0,006	0,032	1,28
					Lothringen.				
Max.	2,66	0,24	8,40	0,69	1,10	0,16	0,005	0,049	1,90
Min.	1,56	0,13	5,40	0,50	0,57	0,062	0,001	0,017	0,96
Mittel	2,11	0,19	6,44	0,56	0,74	0,099	0,0025	0,033	1,29
					Rotweine. Elsafs.				
Max.	2,36	0,24	7,53	0,71	0,64	0,15	0,08	0,041	
Min.	1,79	0,18	7,07	0,55	0,53	0,05	0,02	0,028	Max. 2,19
Mittel	2,15	0,21	7,27	0,61	0,60	0,099	0,05	0,033	Min. 1,20
					Lothringen.				
Max.	2,80	0,33	8,43	0,91	1,08	0,19	0,10	0,048	Mittel 1,50
Min.	1,80	0,16	5,19	0,40	0,43	0,03	0,01	0,020	
Mittel	2,12	0,26	6,41	0,58	0,60	0,07	0,06	0,036	

Weine 1891. Weifsweine. Ober-Elsafs.

	Extrakt	Asche	A.	Glycerin	Säure	Weinstein	Gerbstoff	Extraktrest
Max.	2,70	0,30	8,29	0,73	1,04	0,44	0,002	1,71
Min.	1,63	0,21	3,12	0,26	0,50	0,20	0,001	1,13
Mittel	2,22	0,25	6,57	0,53	0,81	0,30	0,0012	1,36
					Unter-Elsafs.			
Max.	2,24	0,28	6,00	—	1,06	0,43	—	1,25
Min.	2,10	0,15	4,69	—	0,91	0,094	—	1,08
Mittel	2,17	0,23	5,17	—	1,00	0,26	—	1,15
					Lothringen.			
Max.	2,49	0,34	6,43	0,51	1,29	0,32	—	1,22
Min.	2,14	0,13	4,81	0,40	0,93	0,20	—	1,02
Mittel	2,29	0,22	5,05	0,44	1,08	0,28	—	1,12

Rotweine 1891. Es wurden nur 3 Lothringer Weine untersucht.
(ZA. **31**. 607—62.) HEFELMANN.

Alfred Jörgensen und **Just Chr. Holm**, *Kritik des Verfahrens von Effront für die Reinigung und Konservierung der Hefe mit Hilfe von Flufssäure u. Fluoriden.* Vff. bestreiten den Wert des EFFRONT'schen Verf. auf Grund von Laboratoriumsversuchen, welche ergeben haben, dafs in verschiedenen Hefesorten durch die Behandlung mit Flufssäure die schädlichen Spaltpilze, wie Mycoderma, Bacterium aceti, nicht nur nicht unterdrückt werden, sondern sogar gegen die guten Hefesorten die Oberhand gewinnen (s. folgendes Ref.) (Msc. [4.] **7**. 179—81.) MUHLERT.

Jean Effront, *Über die Anwendung der Fluoride in der Gärungsindustrie.* Vf. weist die Kritik seines Verf. durch JÖRGENSEN und HOLM (s. vor. Ref.) zurück, indem er mit Recht bemängelt, dafs dieselben gar keine Versuche über den Erfolg desselben unter der Praxis nachgebildeten Bedingungen angestellt haben, sondern aus Beobachtungen im Laboratorium, deren Richtigkeit Vf. teilweise bezweifelt, unter ganz anderen Verhältnissen, als sie in Wirklichkeit vorkommen, falsche Schlüsse auf die Wirkung des Verf. in der Praxis ziehen. Vf. kann für sich die Versuchsergebnisse einer Reihe bedeutender Forscher, wie SOXHLET, MÄRKER u. a. m., und die Betriebsresultate vieler Fabrikanten anführen. (Msc. [4.] **7**. 182—86.) MUHLERT.

Henri Schmid, *Grawitz'sche Neuerungen in der Anwendung des Anilinschwarz.* Vf. unterwirft den neuesten, leider gelungenen Versuch von GRAWITZ (franz. Patent 212 082 v. 13. März 1891), sich bekannte, von anderen erfundene Verfahren in der Anwendung von Anilinschwarz, bestehend im Zusatz von Ferro- und Ferricyaniden, patentieren zu lassen, einer vernichtenden Kritik. (ChZ. **17**. 315; Msc. [4.] **7**. 219—21.) MUHLERT.

Georg Spohn, *Zur Kenntnis des Färbevorgangs.* Bei mikroskopischer Unters. von Baumwolle, die mit Bleichromat gefärbt ist, zeigt sich, dafs die Bleichromatkrystalle rein mechanisch auf der Faser befestigt sind. An der Berührungstelle von Faser und Krystall waren die beiderseitigen Färbungen scharf geradlinig abgegrenzt, und keinerlei Ineinanderfliefsen der Färbung deutete auf chemische Vorgänge. Einzelne Partien schienen auch bei mikroskopischer Betrachtung homogen gefärbt zu sein. Dies rührt aber davon her, dafs sich dort kleine Krystalle abgeschieden haben, und dafs die unter der Faser liegenden Krystalle hindurch schimmern und so den gelben Schein der Faser hervorrufen. Asbest läfst sich ganz ebenso färben, wie Baumwolle; doch haften die Krystalle auf ihm nicht so fest. Für Manganbister gilt dasselbe wie für Bleichromat. Bei der Färbung von gebeizter Baumwolle mit Alizarin treten verschiedene Nuancen auf, je nachdem mit Thonerde, Chromoxyd oder Eisen-

oxyd gebeizt worden war. Dieselben Nuancen erhält man, wenn man bei Abwesenheit von Baumwolle die Beizen mit Alizarin behandelt. Ein chemischer Vorgang erfolgt nur bei der Verb. von Beize mit Alizarin. Der eigentliche Färbevorgang, d. h. die Verb. zwischen Farbstoff und Faser, ist auch bei der Alizarinfärbung ein rein mechanischer. (D. **287**. 210—12. 3/3. Stuttgart. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Gelatine *zu photographischen Zwecken.* Die zur Emulsionsbereitung verwendeten Gelatinen sind meist sogen. harte Gelatinen, d. h. solche, deren Gallerten bei bestimmtem Wassergehalte einen hohen Schmelzpunkt und grofse Festigkeit besitzen. Diese Gelatine wird aus den feinen Knochen (Schädel- und Fufsknochen) der Schafe und Kälber in der Weise hergestellt, dafs man diese frischen, sorgfältig von anhängendem Fett mittels Kalk befreiten Knochen mit Salzsäure behandelt, wodurch die anorganischen Bestandteile (phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk) gel. werden, und eine durchscheinende, knorpelige M. zurückbleibt, die den Ausgangspunkt zur Gewinnung der Gelatine bildet. Diese knorpelige M. wird mit W. gut gewaschen und mit schwefliger Säure gebleicht, nochmals gewaschen und sodann mit W. von 70° behandelt; auf diese Weise wird eine harte Gelatine erhalten. War die Temperatur beim Lösen zu hoch oder das Material zu alt oder ungeeignet, so erhält man weiche Gelatinen, die sich aber durch Zusatz von Chromalaun, Alaun etc. härten lassen, trotzdem aber für photographische Zwecke nicht den ursprünglich harten Gelatinen gleichkommen. WILDE in Görlitz behauptet gegen die allgemein verbreitete Ansicht, dafs die weichen Gelatinen Emulsionen geben, welche sich nicht von der Glasschicht abheben (sogen. kräuseln). Er benutzt eine Gelatine, welche fest am Glase haftet, sich aber nicht als zusammenhängende Haut von demselben abziehen läfst. Eine solche wird aus den Kopfteilen von getrockneten Kalbfellen hergestellt, indem man dieselben vorerst kalkt, wie dies bei der Hautleimfabrikation gebräuchlich ist, dann von den Haaren befreit und nach dem Waschen und Behandeln mit verd. Salzsäure etc. mit W. im Wasserbad bei einer der Siedetemperatur desselben nahen Temperatur behandelt. Man klärt mit Eiweifs und trocknet nicht, sondern bewahrt in gallertartigem Zustand in Glasflaschen auf, in denen man dieselbe durch eine Schicht 10% gewöhnlicher Gelatine und eine zweite solche, die noch Sublimat enthält, schützt. Von Zusätzen zur Gelatine empfiehlt WILDE isländisches Moos u. irländisches Moos, besonders zu sogen. stumpfen Emulsionspapieren. Auch Agar-Agar findet zur Fabrikation von Trockenplatten Verwendung. (Chem. Ind.; BIGw. **25**. 80. Ref. BUCHNER.) ARENDT.

Salomons, *Die neueren Methoden zur Aufbesserung des Leuchtgases.* Für die Aufbesserung der Leuchtkraft von Kohlengas sind folgende Verfahren vorgeschlagen, die der Vf. eingehend bespricht: 1. Karburieren mit flüchtigen, flüssigen KW-stoffen. 2. Karburieren mit Teerdämpfen (DINSMORE-Verfahren). 3. Zusatz von Ölgas zum Steinkohlengas. 4. Zusatz von karburiertem Wassergas. 5. Zusatz von karburiertem Sauerstoffgas. 6. Zusatz von karburiertem Wasserstoffgas. Bei dem Karburieren auf kaltem Wege gehen zuerst die flüchtigsten Bestandteile in das Gas über und erhöhen dessen Leuchtkraft; die zurückbleibenden, schwerer flüchtigen Bestandteile wirken später schädlich, indem sie leuchtende Bestandteile des Gases absorbieren. Im allgemeinen wird nur Gas von geringer Leuchtkraft hierdurch verbessert, solches von hoher verschlechtert. Für die Gewinnung von Ölgas eignet sich am besten sogenanntes Solaröl. Der Vf. findet es vorteilhafter, das Öl in die Retorte zu bringen, nachdem die Kohle einige Stunden ausgegast ist, als Ölgas besonders zu bereiten u. dem Leuchtgas beizumischen. (Gas. **35**. 5; D. **74**. 190—92. 24/2.) BODLÄNDER.

Charles Hunt, *Über Gasreinigung.* Versuche über den schädlichen Einfluſs eines CO_2-Gehaltes im Leuchtgase ergaben, dafs 1% CO_2 die Leuchtkraft um 3% erniedrigt. Bei der Reinigung des Gases durch Kalk wird gleichzeitig Schwefel-

wasserstoff aufgenommen, aber zum Teil wieder aus dem Schwefelcalcium durch die CO_2 verdrängt, es wird deshalb viel Kalk erfordert, und die verbrauchte Reinigungsmasse verursacht Belästigung. Bei Beimischung von Luft zum Gas werden diese Übelstände vermieden, da der Schwefelwasserstoff zum Teil in Schwefel verwandelt wird, und der ausgebrauchte Kalk fast geruchlos ist. Der Luftzusatz vermindert die Leuchtkraft nur wenig; bei 0,75% um 0,27 Kerzen, bei 1,61% um 0,77 Kerzen, bei 4,86% um 1,34 Kerzen. Sauerstoff statt Luft dem Gase zuzusetzen, ist besser, weil dadurch die Beimengung von Stickstoff vermieden wird. (Journ. of Gaslighting **57**. 1004; D. **287**. 213—14. 3/3.) BODLÄNDER.

A. G. Glasgow, *Karburiertes Wassergas.* Die Ergebnisse von Wassergasanlagen mit 24—30 Kerzen Lichtstärke wurden vom Vf. festgestellt. Zum Carburieren können amerikanische Rohöle und leichte Destillate des niedrigen Entflammungspunktes wegen nicht angewandt werden, gute Resultate giebt russisches Solaröl. Die Kosten der Erzeugung von 100 cbm des carburierten Gases setzen sich zusammen aus: 64 kg Koks (die Tonne 15 Mark) 95,7 Pfg., Rohöl 338,3, Arbeitslohn 44,1, Reinigungsmaterial 14,7, Reparaturen und Unterhaltung 22,1 und Aufsicht 14,7 Pfennige, zusammen 5 Mark 30 Pfennige. Die Anlagekosten sind geringer als für Leuchtgas, u. die Raumersparnis ist bedeutend; die Anlage kann ohne Gasverlust aufser Betrieb gesetzt und ohne Verlust aufser Betrieb gehalten werden. Wichtig für den Betrieb sind kurzes Gasmachen und Heifsblasen, genügend hohe Koksschicht im Generator, Vergasung der Öle durch längeres Verweilen in gemäfsigter Hitze. (Journ. of Gaslighting **57**. 952; D. **287**. 214—15. 3/3.) BODLÄNDER.

A. Berg und **L. Cari-Mantrand**, *Neue Explosionsstoffe.* Diese Explosionsstoffe bestehen aus Gemischen von Hypophosphiten und Chloraten. Ein Gemisch gleicher Teile Ba-Hypophosphit mit K-Chlorat, beide vorher getrennt getrocknet und fein pulverisiert, giebt ein Pulver mit folgenden Eigenschaften. An der Luft entzündet, erfolgt eine dumpfe Explosion. Die Schnelligkeit der Verbrennung scheint sehr beträchtlich, und der leichteste Widerstand für die Entwicklung der Gase ruft eine heftige Explosion mit zerstörendem Erfolge hervor. Man braucht nur auf einen kleinen Haufen von 1—2 Dezigrammen einen Korkstopfen von ungefähr 3 cm Durchmesser zu legen, infolge der Explosion wird derselbe in Stücke zerrissen. Ein nicht sehr heftiger Schlag bewirkt die Explosion ebenfalls, auch der elektrische Funke. Setzt man dem Gemisch etwas Magnesiumpulver hinzu, so erhält man blendende, sehr kurz andauernde Lichteffekte, die zu photographischen Zwecken Verwendung finden können. Ein anderes Gemisch wird aus einer sirupförmigen Lsg. von Na-Hypophosphit und K-Chlorat oder besser Na-Chlorat hergestellt. Erhitzt man einen Tropfen auf einem dünnen Metallbleche, so wird derselbe vollständig flüssig, weil sich das Chlorat auflöst, fängt an zu sieden, trocknet ein, und nun erfolgt eine sehr heftige Explosion, dem Nitroglycerin vergleichbar, die die Unterlage meist durchbohrt. (BPar. [3.] **9**. 94—95. 5/2.) SACHSSE.

F. Knapp, *Zur Erwiderung auf die „Glossen etc." von v. Schröder u. Pässler.* Vf. antwortet auf die Entgegnung von J. v. SCHRÖDER u. J. PÄSSLER über die Theorie der Gerberei (**92**. II. 1054) und beharrt bei seiner früher ausgesprochenen Ansicht (**92**. II. 1055) über den Wert der Unterss. von v. SCHRÖDER u. J. PÄSSLER. (D. **287**. 238—39.) HEFELMANN.

J. v. Schröder und **J. Pässler**, *Schlufswort zu vorstehender Entgegnung von Knapp.* Vff. führen die ungünstige Kritik KNAPP's betr. ihrer Unterss. über die Gerbstoffabsorption der Haut auf ein völliges Mifsverstehen ihrer Angaben zurück u. suchen die Richtigkeit ihrer praktischen Schlufsfolgerungen durch die Zustimmung eines Gerbers im Gerber-Courier (1893. Nr. 6 u. 7) zu stützen. (D. **287**. 239—40. Tharandt.) HEFELMANN.

Schlufs der Redaktion: den 21. März 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 15. 12. April.

Apparate.

Luigi Garzino, *Regulator für Destillationen unter vermindertem Drucke.* Vf. beschreibt für diesen Zweck den in Fig. 40 dargestellten Apparat. *a* ist eine starkwandige, ungefähr 1,3 m lange Glasröhre von ungefähr 0,025 m Durchmesser, *b* ein Gummistopfen mit zwei Durchbohrungen, *c* ein dünnes, ca. 2 m langes Glasrohr, das an beiden Enden offen, oben zu einer kapillaren Öffnung verengt ist, *c'* eine kleine Glasglocke, die durch einen Gummistopfen mit zwei Durchbohrungen verschlossen ist. Die Röhre *d* hat denselben Durchmesser wie *c*, ihr in *a* eingeführtes Ende ist ebenfalls an der Spitze kapillar ausgezogen. *e* ist ein Glas mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen, das Rohr *f* führt nach der Luftpumpe, *g* und *h* sind selbstverständlich. Man bringt nach *a* so viel Quecksilber, daſs man ungefähr eine bekannte Höhe von 765 mm hat. Die Röhre *c* muſs in der Durchbohrung leicht verschiebbar sein. Um den Apparat in Thätigkeit zu bringen, taucht man das Rohr *c* in das Quecksilber von *a* um so viel Millimeter ein, als der Unterschied zwischen dem Barometerdruck und der gewünschten Druckverminderung beträgt. Beim Evakuieren mit der Pumpe wird natürlich das Hg in *c* sinken, das anfänglich mit dem Hg in *a* gleiche Oberfläche hatte. Sinkt der Druck im Inneren des Apparates unter den gewollten, so dringt Luft aus *c* durch die Quecksilbersäule in *a* in das Innere des Apparates und stellt den Druck wieder her. Um das Eindringen der Luft möglichst langsam zu machen, müssen die Röhren *c* und *d* kapillar enden. (ACF. **17**. 20—21. Januar. Turin.) SACHSSE.

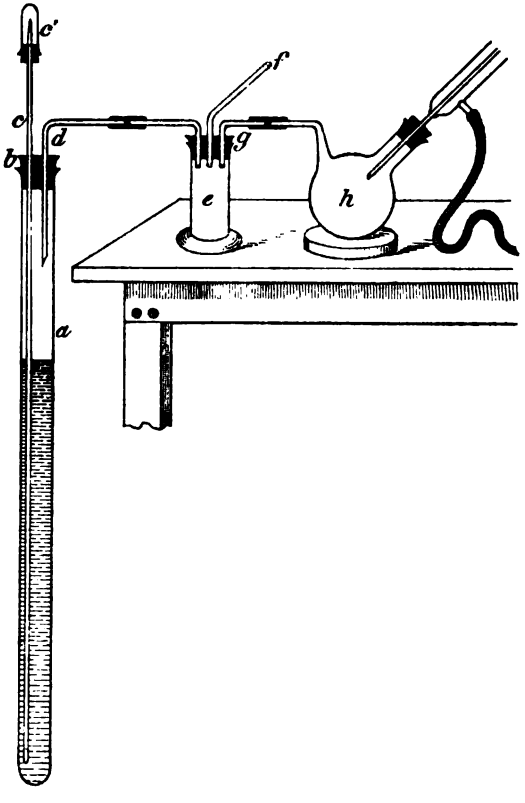


Fig. 40.

A. W. J. Böckhout, *Apparat zur Reduktion des Barometerstandes auf 760 Millimeter.* Der Apparat (Fig. 41) bezweckt die Reduktion des Barometerstandes bei der fraktionierten Destillation, wenn derselbe > 760 mm ist. Er besteht aus zwei Röhren *A* und *B*, die durch das Kreuzstück *C* und den Schlauch *d* mit einander verbunden sind. *D* dient zur Zufuhr von W., *E* führt zu einem Kolben, der mit dem Rezipienten in Verbindung steht. Das Ende von *A* ist in ein mit Oberablauf *a* versehenen Gefäfs *f* eingeführt; *B* ist durch einen Schlauch mit einem ebenfalls mit einem Oberablauf *b* versehenen verstellbaren Becherchen verbunden, so dafs das W. niemals über *b* und *a* hinaussteigen kann. — Schliefst man nun *A* ab und führt bei *D* W. ein, so strömt dies durch *B* u. läuft bei *b* aus. Die Höhe der Wassersäule ist also der vertikale Abstand zwischen *C* und *b*, der durch Verstellen des Becherchens reguliert werden kann. *A* dient als Luftpumpe, und ihre Wirkung gründet sich auf das folgende: Füllt man zwei mit einander verbundene, nicht gleich lange Röhren *A* u. *B* (Fig. 42) bis *V* mit W., so herrscht in *A* eine gröfsere ziehende Kraft als in *B*, die dem Gew. der Wassersäule von *b* bis *a* entspricht. Tritt dann bei *E* Luft ein, so wird diese von einer Kraft gleich dem Gew. der Wassersäule *ba* nach *A* gezogen. *b* ist stets höher als *a* zu stellen. — Die Pumpe dient zur Luftabfuhr, wenn man durch die zu dest. Fl. einen Luftstrom leitet, und zur Luftverd. im Anfang der Dest. — Den Abstand von *Cb* berechnet man nach der Formel: $Cb = (B - 760)13{,}6$, in der B den abgelesenen Barometerstand bedeutet. Der durch *A* gehende Wasserstrom wird durch einen Schraubenquetschhahn bei *d* reguliert. (ZA. **31**. 666—67. Hoorn. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

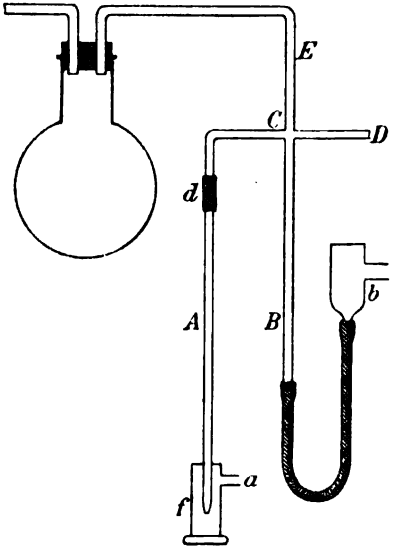


Fig. 41.

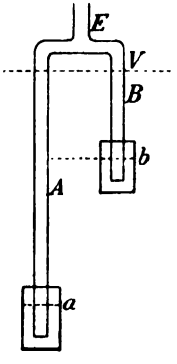


Fig. 42.

Fig. 43.

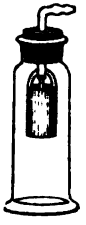


Fig. 44.

Greiner und **Friedrichs**, *Neue Gasentwicklungsapparate.* Die Apparate (Fig. 43 u. 44) sind konstruiert für Filtrierapparate, denen ein kontinuierlicher Gasstrom unter Druck zugeführt werden soll. In einer mit gut schliefsendem Kautschukstopfen und Ableitungsrohr versehenen Flasche befindet sich ein durchlässiger Thoncylinder, der die Säure aufnimmt, während sich aufserhalb z. B. $NaH.CO_3$-Lsg. befindet. Die Säure sickert langsam durch den Cylinder u. erzeugt einen schwachen, aber stetigen Gasstrom. (ZAng. 1893. 106. Stützerbach i. Th.) HEFELMANN.

A. Mitscherlich, *Über den Verbrennungspunkt.* III. Nachdem (S. 553) die Unabhängigkeit des Verbrennungspunktes für Knallgas von verschiedenen Momenten festgestellt wurde, hat Vf. die Abhängigkeit vom Druck geprüft. Bei abnehmendem Druck, der sowohl mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe, als auch durch Erwärmen erzielt wurde, findet Abnahme des Entzündungspunktes statt, u. zwar sinkt der Entzündungspunkt mit je 1 mm Quecksilberdruck um 0,18°. Beim Verdünnen durch Erwärmen sind Gesetzmäfsigkeiten nicht zu beobachten. Komprimiertes Knallgas hat höheren Entzündungspunkt, genaue Bestimmungen sind aber der schwierigen Verhältnisse halber noch nicht möglich gewesen. (B. **26**. 399—403. 13/3. [9/2.].)
WAGNER.

W. Ostwald, *Schwefelwasserstoffapparat.* Derselbe besteht aus drei Flaschen (zwei mit Bodentubus), die übereinander, am besten in einem verschliefsbaren Wandschränkchen aufgebaut sind (Fig. 45). Die Säure wird in die oberste Flasche I gegossen; sie fliefst in die mittlere II und von dort durch einen Regulierhahn *h* und eine Erweiterung *e* (zur Beobachtung der Geschwindigkeit des Tropfens) in die unterste

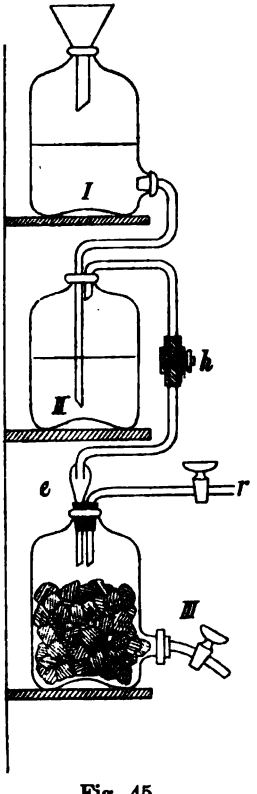


Fig. 45.

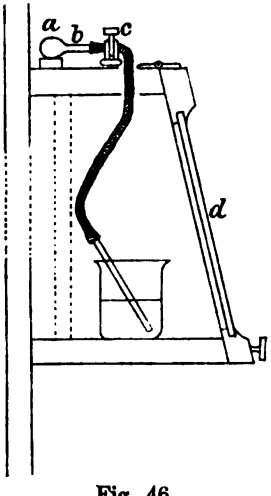


Fig. 46.

Flasche III, welche das Schwefeleisen enthält, aus der sich der Schwefelwasserstoff durch die Röhre *r* entwickelt. Schliefst man *r* ab, so steigt der sich mittels der überschüssig vorhandenen Säure noch entwickelnde Schwefelwasserstoff in II auf, sammelt sich im oberen Teil der Flasche und hebt die Säure nach I. Ist der Regulierhahn *h* so eingestellt, dafs die Säure nur tropfenweise zum Schwefeleisen ge-

langt, so genügt der Raum der Flasche II, um den Überschufs aufzunnehmen, und der Apparat ist zum Gebrauch bereit. Wird Schwefelwasserstoff verbraucht, so fliefst, nachdem der in II befindliche Vorrat durch *r* entwichen ist, wieder Säure tropfenweise auf das Schwefeleisen u. läfst einen stetigen Strom des Gases sich entwickeln; beim Abschlufs von *r* wiederholt sich das oben beschriebene Spiel. Die Anordnung wirkt einerseits wie der bekannte KIPP'sche Apparat, hat aber diesem gegenüber den Vorteil, dafs die Säure vollständig ausgenutzt wird, u. dafs niemals eine Vermischung der Säure mit dem entstandenen Eisensalz eintritt. Etwa einmal täglich, bei regelmäfsigem Gebrauch, wird die Eisensalzlösung durch den unteren Tubus abgelassen; eine einmalige Füllung der Flasche, die man recht grofs nimmt, mit Schwefeleisen pflegt für ein halbes oder ganzes Semester zu reichen.

Das Gas wird weiter zu den bekannten *Kolbe'schen Schränkchen* geführt. Statt der üblichen Bleirohrleitung mit Messinghähnen, welche manche Übelstände zeigen, benutzt Vf. eine Glasrohrleitung mit Gummischläuchen u. Quetschhähnen. Bei der Herstellung dieser Leitungen hat man acht zu geben, dafs das Hauptrohr ziemlich weit, von etwa 1,5 cm Durchmesser, zu nehmen ist, da sonst der Gasstrom nicht an allen Stellen gleich stark erhalten werden kann. Die seitlichen Abzweigungen sind dagegen viel enger zu nehmen; Vf. benutzt starkwandige Röhren von 1—2 mm Lumen und etwa 8 mm äufserem Durchmesser.

Einen Querschnitt durch ein Schwefelwasserstoffschränkchen zeigt 46; *a* ist das Haupt-, *b* das Nebenrohr, *c* der Quetschhahn. Die Thür *d* geht in Hängen um ihren oberen Rand u. schliefst, da sie etwas schräg liegt, sich selbstthätig durch ihr eigenes Gewicht. (ZA. **31**. 183—85.) AREND.

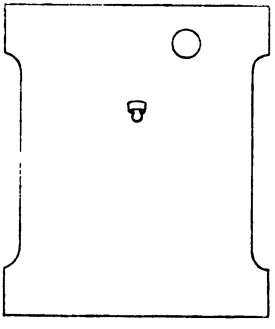


Fig. 47.

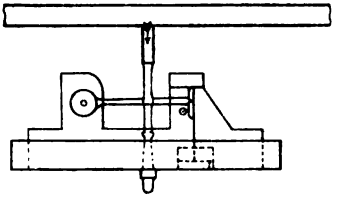


Fig. 48.

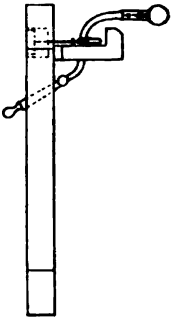


Fig. 49.

Heinrich Trey, *Verschlufsvorrichtung für Schwefelwasserstoff.* Die Vorrichtung bezieht sich auf den OSTWALD'schen Schwefelwasserstoffapparat (s. vorst. Ref.) und bezweckt, den Eingriff der Praktikanten in die Regulierung des Gasstromes zu verhüten. Hinter der in der Vorderansicht (Fig. 47) gezeichneten und nur in Hinsicht des Schlitzes zum Abziehen des Gases — welcher aus der Mitte nach beiden Seiten der Wand verlegt ist —, veränderten Rückwand eines KOLBE'schen Schränkchens befindet sich der Quetschhahn in unzugänglicher unverrückbarer Art befestigt. Derselbe kann nur durch Drücken auf den in einer Führung befindlichen, genau in die Vertiefung der Wand passenden Knopf des einen Schenkels des Quetschhahnes geöffnet werden (Fig. 48). Um das Abbrechen des Ansatzrohres der Gasrohrleitung zu vermeiden, ist ein Messingrohr in die Wand fest eingelassen u. mit der Leitung durch den Schlauch verbunden (Fig. 49). Die Rückwand des Schränkchens kann von oben eingeschoben werden. Die Gasrohrleitung liegt in dem hinter der Rück-

wand der Schränkchen liegenden beweglichen Deckel. (ZA. **31**. 667—69. Riga. Polytechnikum.) HEFELMANN.

Arthur Michael, *Untersuchungen über Alloisomerie* (S. 243 und **92**. II. 863). *Nachtrag.* Vf. weist darauf hin, dafs die Anwendung einer kurzen HEMPEL'schen Säule, welche man in dem Halse des Fraktionierkölbchens anbringt und so das Fraktionieren wesentlich erleichtert, von ihm herrührt. In dem Lab. des Vf. werden bei der Dest. im Vakuum zweckmäfsig folgende Änderungen angewendet.

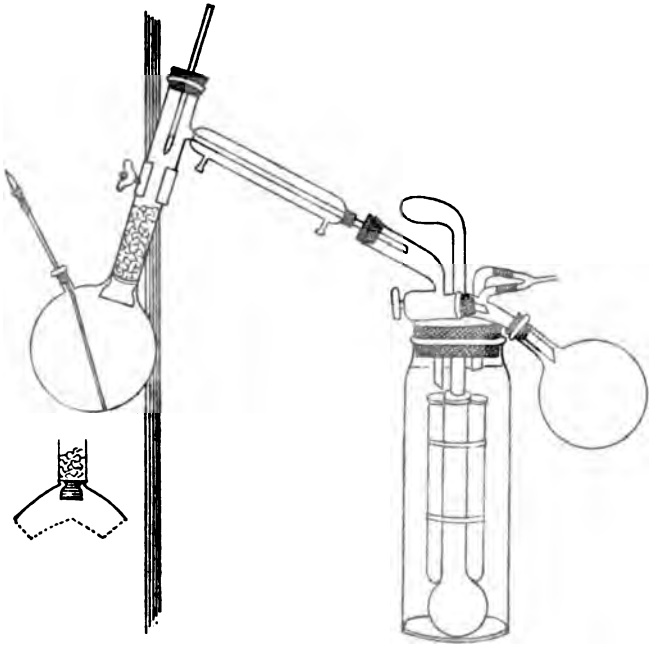


Fig. 50.

1. Statt das WURTZ'sche Luftrohr direkt in eine der Öffnungen des doppelt durchbohrten Kautschukpfropfens einzuführen, wird ein kurzes, enges Rohr zuerst eingeschoben, über dessen oberes Ende ein Stückchen Kautschukschlauch gezogen und dann durch letzteren ein enges, konisch ausgezogenes Glasrohr geführt. Wird das Rohr unten erweitert, oder bringt man geeignete, nach oben umgebogene Platindrähte an, so läfst sich eine Reihe von an beiden Enden offenen, dünnen Glaskugeln suspendieren, welche Säule selbst bei einer Länge von wenigen Zoll vortreffliche Resultate giebt.

2. Bei der zweckmäfsigeren Luftregulierung von oben wird auch der untere Teil des Luftrohrs ziemlich fein ausgezogen, dann so weit zugeschmolzen, bis durch die Gröfse der bleibenden Öffnung ein leichtes Verstopfen vermieden wird. Mit dem oberen Ende des Luftrohrs verbindet man mittels Kautschukschlauch (kurz) ein kurzes Stück eines am obersten Ende kapillar ausgezogenen Röhrchens.

3. Bei Anwendung der HEMPEL'schen Glasperlen läfst man am Halse des Fraktionierkolbens nahe am Bauche das Glas an beiden Seiten einfallen und die Perlen mittels einer oben und unten offenen Glaskugel, deren Seiten etwas eingedrückt sind, im Hals halten. Am Bauch des Kolbens, ziemlich nahe dem Halse, wird hierbei ein

kurzes, enges Glasrohr angebracht, und in dieses mittels Kautschukschlauch ein nach unten etwas gebogenes Luftregulierungsrohr eingeführt (Fig. 50).

4. Bei unter 150° sd. Fll. wird ein kleiner, oben offener Glaskühler am seitlichen Rohr des Fraktionierkolbens angebracht (Fig. 50).

5. Die Rezipientenkammer ist abgeändert, indem das seitliche Rohr des Fraktionierkolbens mit einem mit doppelt gebohrtem Glashahn versehenen Vorstoſs verbunden ist, wodurch man Luft in den Fraktionierkolben eintreten lassen und in diesen neue Mengen Fl. durch das am Bauche befindliche Röhrchen einführen kann, während der Rezipient luftverdünnt bleibt. Bei gröſseren Mengen Fl. läſst sich statt der Röhren auch ein langhalsiger Kolben als Rezipient benutzen, und auſserdem kann, wenn nötig, noch ein beliebig groſser runder Kolben eingeführt werden (Fig. 50).

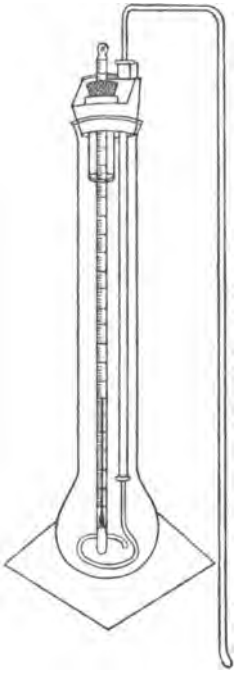


Fig. 51.

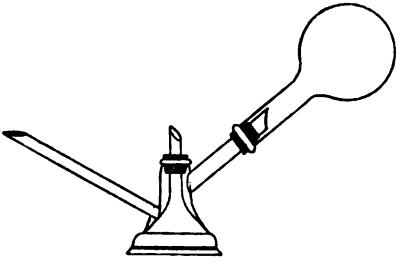


Fig. 52.

6. Für Destillationen im luftverdünnten Raum schlägt Vf. einen Druck von 20 mm als normalen Druck vor, wobei das Metallbad ca. 30° höher erhitzt wird, als der betr. K. liegt. Vf. benutzt zur Druckeinstellung die KRAFFT'schen Glasröhren mit zwei Glashähnen (B. 15. 1693), macht an beiden Glashähnen einen keilförmigen Strich und versieht den oberen Hahn mit einem Zeiger am Stopfen und einem Viertelkreis, wodurch bei Kenntnis der Leistungsfähigkeit der Pumpe eine ungefähre Druckeinstellung ermöglicht wird.

7. Bei Dest. gröſserer Mengen Fl. verbindet Vf. den Fraktionierkolben mit einem zweiten solchen, an dessen schräg aufwärts gerichtetem seitlichen Rohr ein kleiner Kühler angebracht ist, und befindet sich der Vorstoſs in einem groſsen Gefäſs, in welches das W. vom Kühler läuft. Als automatischer Heber wirkt zur Abfuhr des W. ein nicht zu weites Glasrohr (Kapillaritätswirkung).

8. Obiger kurzer Kühler läfst sich auch bei gewöhnlichen Destillationen bei allen über ca. 60° sd. Fll. anwenden.

9. Vf. verweist schliefslich auf einen veränderten Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung (Fig. 51) u. einen solchen zum Heifsfiltrieren (Fig. 52), welch' letzteren man beim Filtrieren brennbarer und sehr flüchtiger Fll. als Heber zum Durchlaufen warmen W. verwenden kann. (Jpr. [2.] **47**. 197—99. 30/1.) WACHTER.

Saladin, *Ein elektrischer Ofen* (Fig. 53). Das Prinzip des Apparates ist das des Galvanokauters. Eine Platinspirale, die durch den elektrischen Strom glühend gemacht wird, ist eingeschlossen in eine feuerbeständige Umhüllung, die selbst wieder von einer geschlossenen Hülle von geschmolzenem Stahl umgeben ist. Man begreift, dafs die Temperatur im Inneren sehr hoch steigen kann u. sich so lange vermehren mufs, als die Wärmezufuhr durch den Galvanokauter gröfser ist, als die Wärme, die durch die Wandungen des Ofens abgeleitet wird, oder so lange, als die Materialien widerstandsfähig bleiben. Ein kleiner Tiegel von Platin, Kohle oder Porzellan im Innern, nimmt die Versuchsobjekte auf. Eine Röhre führt in das Innere der Umhüllung die Fl. unter Druck ein, mit der man den Vers. anstellen will, W., KW-stoffe etc., oder verschiedene Gase, u. man kann leicht durch ein mit diesem Rohre verbundenes Manometer jeden Augenblick den Druck messen. Die Messung der Temperaturen im Inneren wurde durch Einführung eines thermoelektrischen Plattenpaares von LE CHATELIER ermöglicht. Mit dem vom Vf. angegebenen Apparate kann man bis zu 1000 Atmosphären Druck und bis zu 1500—1800° arbeiten. Die Hauptschwierigkeit in der Konstruktion bestand in der Dichtung der Fugen, die elektrisch isoliert sein mufs von den Teilen, die den Strom zur Spirale und zu der thermoelektrischen Säule führen. Die gewöhnlich geltenden Regeln für die Intensität von Strömen, die man in einer Platinspirale zirkulieren läfst, sind natürlich unter den Bedingungen dieser Versuche sehr geändert. Man erreicht sehr schnell eine Temperatur und einen Druck, die den kritischen Punkt der angewandten Fl. übersteigen, und in einem Mittel von so beträchtlicher Dichte er-

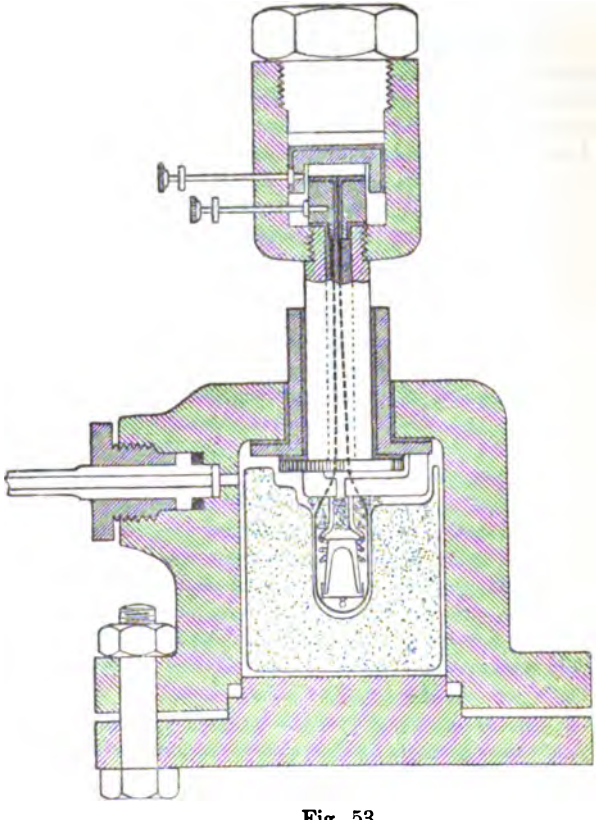


Fig. 53.

folgt die Wärmeübertragung sehr rasch. Man muſs also viel höhere Stromstärken anwenden als die, welche ein Platindraht oder Kohlefaden unter gewöhnlichen Umständen ertragen würde.

Vf. hat mit diesem Apparate Verss. gemacht über die Lsg. u. Abscheidung von Kohle in und aus geschmolzenen Metallen, er hat auch durch Zers. von Paraffin in Berührung mit dem glühenden Platin und unter einem Drucke von 600 kg Schüppchen von harter Kohle erhalten, die Korund undeutlich ritzten. Der Apparat eignet sich, wie Vf. mit bezug auf die MOISSAN'schen Versuche hervorhebt, um ein Metall unter Druck zu schm. und unter Druck sehr langsam abkühlen zu lassen. Läſst man den Druck im Apparate sehr langsam nach starker Erhitzung sinken, so erfolgt, wenn der Apparat mit W. beschickt war, eine Reihe von sprungartigen Druckänderungen, die die Nadel des Manometers wie die Nadel des Seismographen bei einem Erdbeben in Schwingungen versetzen. Wahrscheinlich werden diese Stöſse durch das Eintreten LEIDENFROST'scher Erscheinungen zwischen dem W. und den h. Wandungen bewirkt. (BPar. [3.] **9**. 133—36. 5/3.) SACHSSE.

L. Landois, *Brütapparat mit selbstthätiger Regulierung eines konstanten Temperaturgrades ohne Anwendung von Gas u. Elektrizität.* Als Heizquelle dient für diesen Apparat am besten das Stearinlicht; die Regulierung wird durch einen dünnen Wasserstrahl bewirkt, der die Wärmequelle automatisch entfernt, sobald die Temperatur über die gewünschte gestiegen ist. Unter dem Brütschrank läuft nämlich auf Schienen ein kleiner Wagen, der durch das Gewicht je eines mit W. gefüllten Eimerchen bewegt wird. Läuft in das Eimerchen W. hinein, so zieht dessen Gewicht den Wagen mit der Kerze unter dem Brütkasten weg; das zweite Eimerchen ist in diesem Zeitlaufe leer. Damit aber der ununterbrochen laufende Wasserstrahl abwechselnd in passender Weise bald nach dem einen, bald dem anderen Eimerchen läuft, je nach dem Sinken oder Steigen der Temperatur, ist folgende Vorrichtung angebracht. Ein Zink- und Glasstab sind an ihrem unteren Ende unverschieblich mit einander vereinigt u. stehen senkrecht nebeneinander im W. des Kastens. Oben trägt der Zinkstab zwischen Spitzen drehbar einen horizontalen Hebelarm, der durch ein Laufgewicht nach abwärts gezogen wird, soweit dies eine auf den Glasstab gezogene Schraube zuläſst. Nimmt die Temperatur des W. im Brütkasten zu, so dehnt sich der Zinkstab stärker aus, als der Glasstab, der Hebelarm wird gehoben, und da derselbe wieder in Verb. steht mit dem den Wasserstrahl liefernden, ebenfalls zwischen zwei Spitzen drehbaren Ausflufsröhrchen, so wird auch dieses bewegt u. ergieſst sein W. in zwei neben einander stehende Trichterchen, die wieder durch Röhren zu den beiden Gefäſsen führen, in denen die Eimerchen sich auf und ab bewegen sollen. Beim Sinken der Temperatur verkürzt sich der Zinkstab stärker, als der Stab aus Glas, es findet die entgegengesetzte Bewegung des Hebels, eine Verschiebung des W. liefernden Rohres u. damit eine andere Richtung des Wasserstrahles statt, der in das zweite Eimerchen fallen muſs und die Wärmequelle wieder unter den Kasten bewegt.

Der Docht der Kerze soll verascht niederbrennen, ferner hinreichend steif sein, damit er sich nicht umbiegen und so auf die obere Kerzenfläche nicht zurücksinken kann. Einen solchen Docht verfertigt man sich aus dem trocknen Stengel von Schilf (Arundo Phragmites L.), imprägniert ihn mit einer konz. Salpeter- und Boraxlsg. u. umflicht ihn noch feucht mit 3 Fäden recht weicher, lockerer, reiner Stopfbaumwolle. Dieser Docht wird wieder in der Salzlsg. gekocht und dann getrocknet. Die Kerze gieſst man mittels geschmolzenen Stearins um den Docht herum. Als Heizquelle kann man auch Petroleum benutzen. (CBk. **13**. 252—62. 1/3. Greifswald.) PROSK.

Organische Chemie.

L. Maquenne, *Identität des Kohlenwasserstoffs C_7H_{14} aus Perseït mit Heptanaphten.* Vf. hat früher (**92**. I. 811. 924) gezeigt, daſs der KW-stoff C_7H_{12}, den man durch Einw. von Jodwasserstoff auf Perseït erhält, mit dem Heptin RENARD's identisch sei, und daſs man daraus durch Einw. von Schwefelsäure den KW-stoff C_7H_{14} erhält, der als Hexahydrotoluol, $C_6H_{11}.CH_3$, angesehen werden muſs. Vf. hat nun den KW-stoff C_7H_{14} aus Perseït mit dem Heptanaphten aus Petroleum verglichen. Dasselbe giebt, mit Brom und Chloraluminium behandelt, eine harzige M., die sich mit blaugrüner Farbe in A. l., ebenso wie der KW-stoff C_7H_{14} aus Perseït oder aus Harzöl. Der letztere giebt mit Bromaluminium farblose, nadelförmige Krystalle, die bei 285° schm. und identisch sind mit dem Toluolpentabromid, das MARKOWNIKOFF schon aus Heptanaphten dargestellt hat. Auch die physikalischen Konstanten beider Verbb. stimmen hinreichend überein. Man kann also schlieſsen, daſs zwischen dem gesättigten KW-stoff C_7H_{14} aus Perseït, aus Harzöl, aus Petroleum und dem Hexahydrotoluol von WREDEN vollständige Identität besteht. Alle diese Verbb. sind cyklisches Methylhexan, von dem keine Isomeren bestehen können. (BPar. [3.] **9**. 129—31. 5/3.)

SACHSSE.

J. W. Brühl, *Untersuchungen über asymmetrische Dicarbonsäuren.* I. **R. Braunschweig**. *Über die Ester der Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure).* Um zu untersuchen, ob andere asymmetrische Dicarbonsäuren ähnliche Isomerieerscheinungen bei ihren Estern aufweisen, wie die Camphersäure, wurde das Verhalten der Methylbernsteins. geprüft. Eine Entscheidung, ob Isomerien bei den sauren oder gemischten Ä. auftreten, konnte bisher nicht gewonnen werden, weil die Ester wenig beständig sind, nicht krystallisieren und kein Drehungsvermögen besitzen.

Beim Einleiten von HCl in die methyl- oder äthylalkoh. Lsg. von Brenzweinsäure entstehen neben den neutralen auch saure Ester. Der *Dimethylester* hat K_{22}. 101°, K_{759}. 197°, der *Diäthylester* hat K_{22}. 125° und K_{759}. 218°. Die sauren Ester der Brenzweinsäure entstehen beim Kochen der Alkohole mit dem Anhydrid der Brenzweinsäure. Nach der Analogie mit der Camphersäure werden die so gewonnenen Produkte als Orthoester bezeichnet. Das *Anhydrid der Brenzweinsäure* hat K_{25}. 138°, K_{757}. 240—240,5°, K_{20}. des *sauren Methylesters* ist 153—153,5°, K_{22}. des *sauren Äthylesters* 160—161°. Um die *Alloester* zu erhalten, wurden die neutralen Ester teilweise verseift. Wendet man zur teilweisen Verseifung des Dimethylesters eine Lsg. von Kalium in Äthylalkohol an, so verdrängt das Äthyl das Methyl, und umgekehrt verdrängt letzteres das Äthyl bei teilweiser Verseifung des Diäthylesters durch methylalkoholische Kalilsg. Wendet man zur partiellen Verseifung jedes neutralen Esters eine Lsg. in dem entsprechenden A. an, so entstehen saure Ester, von denen nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob sie von den oben beschriebenen sauren Estern verschieden sind, da weder chemische, noch physikalische Unterschiede zwischen den beiderlei Prodd. mit Sicherheit festzustellen waren. — Vielleicht führt die Darst. von Estern höherer Alkyle namentlich optisch aktiver zu einer Entscheidung. Einen *gemischten Neutralester* darzustellen, gelang nur durch Behandlung von saurem o-Äthylester mit Methylalkohol, indem *brenzweinsaures Äthylmethyl* vom K_{20}. 101—102°, K_{754}. 198—199° dargestellt wurde. Andere Präparate desselben Körpers zeigten keinen konstanten K., doch scheint die Möglichkeit, daſs Gemische von Dimethyl- und Diäthylestern vorlagen, ausgeschlossen zu sein. Es gelang nicht, einen isomeren Methyläthylester aus saurem o-Methylester darzustellen, da hierbei in äthylalkoholischer Lsg. Diäthyl-, in methylalkoh. Lsg. Dimethylester gebildet wird. Vielleicht wird der gesuchte Methyläthylester bei Ausschluſs von Alkoholen als Lösungsmittel zu erhalten

sein, oder es wird die Aufgabe durch Anwendung höherer Alkyle gel. werden können. Von allen Prodd. wurden D. u. die Brechungsindices festgestellt; sowohl die Brechung, wie die Dispersion lieſsen die empirische Formel mit ebenso groſser Sicherheit erkennen, als die genaueste Elementaranalyse. (Jpr. [2.] **47**. 274—300. 22/2. Heidelberg.) BODLÄNDER.

P. F. Frankland und **J. R. Appleyard**, *Salze der aktiven und inaktiven Glycerinsäure; der Einfluſs der Metalle auf das spezifische Drehungsvermögen der aktiven Säure.* (JCh. **63**. 296—318. — C. **93**. I. 560.) ARENDT.

Paul C. Freer, *Einige Reaktionen des Acetessigesters und des Salicylsäureäthylesters.* (Jpr. [2.] **47**. 236—52. — C. **92**. II. 1018.) BODLÄNDER.

Le Bel, *Der Dimorphismus des Dimethylaminchloroplatinats.* Das Chloroplatinat des Dimethylamins kann mehrere Doppelsalze bilden und verbindet sich namentlich mit dem des Dipropylamins zu einem sehr gut krystallisierten Doppelsalze. Man hat bis jetzt ohne Erfolg die Herstellung anderer solcher Doppelsalze versucht, so daſs die Fähigkeit zur Bildung solcher auf sehr enge Grenzen beschränkt scheint. Aus einer Lsg. von Diisobutylamin- und Dimethylaminchloroplatinat scheidet sich das erste mit denselben Formen wie aus einer reinen Lsg. ab, das Chloroplatinat des Methylamins ist aber nicht zu erkennen, so daſs man erst mehrere Platinbestimmungen machen muſste, um zu beweisen, daſs doch kein Doppelsalz entstanden sei. Man hat alsdann die Winkel gemessen und hat gefunden, daſs sie dieselben waren, wie bei einer dimorphen Modifikation, die ehemals von VINCENT gefunden wurde, die man aber nicht willkürlich darstellen konnte. HJORTDAHL, der diesen orthorhombischen Krystall beschrieben hat, giebt $g_1m = 58° 8'$ und $g_1e = 48° 20'$. Das von dem Vf. erhaltene Salz bildete gelbe, nach der Fläche des Winkels von 48° 20′ sehr entwickelte Krystalle. Die gewöhnlichen Krystalle sind übrigens auch orthorhombisch, aber von einem ganz anderen Habitus und mehr rötlicher Farbe.

Das D. der gewöhnlichen Form ist 2,27, das D. der Form von VINCENT 2,12. Das Salz zon VINCENT ist bei 100° beständig, beim Auflösen geht es aber in die gewöhnliche Form über, indes findet man immer einige unveränderte Krystalle, auch wenn man die Lsg. in der Wärme gemacht hat. Im Winter kann man Krystalle von VINCENT durch längere Einw. einer Temperatur unter 0° darstellen, selbst ohne jeden Zusatz zu dem Dimethylaminchloroplatinat. Die kritische Temperatur scheint um 10° zu liegen, darüber besteht die Neigung, zur gewöhnlichen Form zurückzukehren. Die neue Modifikation unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Salz auch durch die Menge der eingeschlossenen Luft, so daſs die Krystalle sich während der Lsg. mit schnell entweichenden Luftblasen bedecken. Andere Chloroplatinate haben diese Eigenschaft ebenfalls, aber nicht in demselben Grade.

Es wurde endlich gefunden, daſs man den neuen Krystall auch durch Zusatz eines kubischen Salzes, des Trimethylaminchloroplatinats, darstellen könne. Man muſs aber viel zusetzen, und die Umwandlung ist sehr langsam, dagegen sind die entstehenden Krystalle sehr schön. (Cr. **116**. 513—14. [6/3.*].) SACHSSE.

Carl Broche, *Über „Tribromacetonitril“.* (Vorläufige Mitteilung.) Analog dem von TSCHERWEN-IWANOFF (**91**. II. 530) untersuchten Trichloracetonitril geht auch das aus Tribromacetamid dargestellte *Tribromacetonitril*, $CBr_3.CN$, Fl., K. 170°, durch HCl in den polymeren, festen, bei 129—130° schm. Körper $(CBr_3.CN)_3$ über. HBr, welches die Polymerisierung des Trichloracetonitrils bewirkt, bewirkt nicht die des Tribromacetonitrils. (Jpr. [2.] **47**. 304. 22/2. Leipzig.) BODLÄNDER.

C. Tanret, *Inulin, Pseudoinulin und Inulenin.* Im Topinambur u. der Sonnenblume finden sich neben dem *Inulin* noch zwei andere verwandte Stoffe, die Vf. *Pseudoinulin* und *Inulenin* nennt. Die Trennung dieser drei Stoffe, die Vf. ausführ-

lich beschreibt, beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Barytverbb. bei Ggw. von überschüssigem Barytwasser. Als Rotationsvermögen des Inulins fand Verfasser $[\alpha]_D = 38{,}8°$, dasselbe scheint weder durch Temperatur, noch durch Konzentration beeinflufst zu werden. Das Inulin ist in k. W. all., erfordert aber von k. W. mehr als 10 000 Teile zur Lsg. Es l. sich in h., schwachem A., die Lsgg. in W. sind nicht opalisierend. Die prozentische Zus. entspricht der Formel $6(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2$ oder $C_{72}H_{62}O_{62}$, die man aber nach dem kryoskopischen Verhalten verfünffachen mufs. Barytwasser l. zunächst Inulin, neuer Zusatz fällt aber dann die Verb. $C_{72}H_{62}O_{62}6BaO$. Diese Rk. ist sehr empfindlich u. erfolgt noch in Inulinlsgg. von 1 : 600. — *Pseudoinulin* scheidet sich aus den wss. Lsg., wie das Inulin, in unregelmäfsigen Körnern von 0,0005—0,002 mm, aus alkoh. Lsgg. in regelmäfsigen Körnern ab, die 0,008 mm erreichen und um so gröfser sind, je reicher die Lsg. an A. ist. Pseudoinulin ist in der Wärme in W. und schwachem A. ll. In der Kälte l. es sich in 350—400 Teilen W. $[\alpha]_D = -32{,}2°$, durch verd. Säuren erhöht sich die Drehung auf $[\alpha]_D = -85{,}6°$. Aus dem Zuckergemisch kann man leicht krystallisierte Lävulose erhalten, auch war etwas rechtsdrehender Zucker vorhanden. Die Analyse des Pseudoinulins führt in Verb. mit der RAOULT'schen Methode zu der Formel $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2$. Die Barytverb. des Pseudoinulins ist löslicher als die des Inulins, so dafs erst konzentriertere Lsgg. gefällt werden. Der Nd. ist $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2.12BaO$. A. fällt die Verb. $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2.16BaO$. Die Kalkverb., durch A. gefällt, ist $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2.16CaO$. Durch basisches Bleiacetat wird Pseudoinulin nicht gefällt, auf Zusatz von Ammoniak fällt aber $16(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O.38PbO$. — *Inulenin* ist ein krystallinisches Produkt, das aus feinen Nadeln besteht, die auf das polarisierte Licht wirken. Bei 100° getrocknet, l. sich Inulenin in einigen Teilen h. W., krystallisiert aber unter Aufnahme von W. gröfstenteils wieder aus. Auch in verd. A. ist es nicht unl. $[\alpha]_D = -29{,}6°$, nach der Behandlung mit S. $-83{,}6°$. Die Formel kann durch $10(C_{12}H_{10}O_{10})2H_2O_2$ dargestellt werden. Barytwasser l. Inulenin in der Kälte, ohne dafs ein Überschufs davon einen Nd. bildet. (Cr. **116**. 514—17. [6/3.*].) SACHSSE.

Schachtrupp u. **M. Spunt**, *Über die Wirkung des Eisenoxydes und Eisenoxydhydrates auf Rohrzucker*. Eisenoxyd (Ferr. oxyd. fusc.) vermag beim Kochen mit neutraler Rohrzuckerlsg. diesen zu invertieren, wobei Eisenoxyd in Lsg. geht. Ist die Zuckerlsg. durch Kalilauge, Natriumdicarbonat oder Ammoniak alkal. gemacht, so wurde weder eine Lsg. des Eisens, noch eine Invertierung des Zuckers bewirkt. Eisenoxydhydrat vermochte weder in neutraler, noch alkal. Zuckerlsg. eine Invertierung, noch eine Bildung von Eisensaccharat hervorzubringen.

Das Eisenoxd l. sich nicht direkt in der Saccharose, sondern erst dann, wenn es diese invertiert hat. Es ist möglich, mit Eisenoxyd in neutraler Lösung eine vollständige Invertierung des Rohrzuckers durchzuführen; die Intensität derselben ist abhängig von der Konzentration der Zuckerlsg u. der Menge des Zuckers. Je mehr Invertzucker sich bildet, desto mehr Eisen wird unter Bildung von Saccharat gelöst. Weitere Verss. über andere Sesquioxyde (Cr_2O_3, Ni_2O_3, Co_2O_3 etc.) stellen Vff. in Aussicht. (PCH. **34**. 148—49. 16/3. [Febr.] Landsberg i. S.) PROSKAUER.

H. W. Wiley, *Honig von der Aphis oder Blattlaus*. Seit seiner ersten Veröffentlichung über die Unters. von Blattlaushonig (**91**. I. 400) hat der Vf. eine Probe rechtsdrehenden Honig erhalten, welcher von Bienen aus den durch Blattläuse hervorgerufenen Exudaten auf Blättern gesammelt worden war. Der Honig enthielt in der Trockensubstanz 5,21% Rohrzucker, 71,58% Invertzucker, 0,62% Asche u. 21,76% einer etwa 105° rechtsdrehenden Substanz. Die Rechtsdrehung bei gewöhnlicher Temperatur, die geringere Menge Invertzucker und der gröfsere Aschengehalt lassen den von den Exudaten der Blattläuse gesammelten Honig von Blütenhonig unterscheiden. (JAm. **14**. 350—52. U. S. Dep. of. Agric.) BODLÄNDER.

E. Merck, *Adonit, ein krystallisierender Körper aus Adonis vernalis.* (Ar. **231**. 129—31. — C. **93**. I. 344.) ARENDT.

A. E. Dixon, *Entschwefelung substituierter Thioharnstoffe.* (JCh. **63**. 318—29. — C. **93**. I. 517.) ARENDT.

C. Matignon, *Mehrbasische Ureïde und Harnsäure.* I. *Von zweibasischen Säuren mit drei Atomen Kohlenstoff abgeleitete Ureïde. Malonylharnstoff* (Barbitursäure). Diese Verb. wurde teils nach dem Verf. von FINK (**65**. 204), teils nach dem Verf. von GRIMAUX dargestellt. FINK behandelte Alloxantin mit konz. Schwefelsäure und erhielt dabei einen wl. Körper, der beim Kochen mit W. in Parabansäure und Barbitursäure zers. wurde. Vf. hat diesen wl. Körper untersucht, wonach derselbe bei 100° die Zus. $C_7O_5N_4H_4$ hat, die erwähnte Zers. in die beiden Säuren erklärt sich daher einfach durch die Gleichung:

$$C_7O_5N_4H_4 + H_2O = C_3O_3N_2H_2 + C_4O_3N_2H_4.$$

Die Verb. ist also ein neues *Diureïd*, das Vf. *Oxalylmalonyldiureïd* nennt. Die Verbrennung der Barbitursäure ergab +354,2 Cal. bei konst. Vol. und +353,4 Cal. bei konstantem Druck, woraus sich die Bildungswärme für die feste Säure aus den Elementen zu +161,8 Cal. ergiebt. GRIMAUX hat die Synthese der Barbitursäure durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff ausgeführt:

$C_3O_4H_4$ fest + CON_2H_4 fest = $C_4O_3N_2H_4$ fest + $2H_2O$ fest . . +8,2 Cal.

Die Bildung der Barbitursäure ist beträchtlich exothermischer als die der Oxalylharnstoffe, deren Synthese nicht ausgeführt werden konnte. Zwischen der Malonsäure und dem Harnstoff einerseits und dem Malonylharnstoff andererseits steht das *saure Harnstoffmalonat*, $C_3O_4H_4.CON_2H_4$. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. 357,2 Cal., bei konstantem Druck 356,3 Cal. Bildungswärme aus den Elementen 269,9 Cal., aus Malonsäure und Harnstoff (alles fest) 2,5 Cal. Zers. in Barbitursäure u. W.:

$C_3O_4H_4.CON_2H_4$ fest = $C_4O_3N_2H_4$ fest + $2H_2O$ fest . . . . +5,7 Cal.

Ein neutrales Harnstoffmalonat konnte nicht erhalten werden, da das zweite Mol. Harnstoff unerbunden zurückbleibt.

Die *Barbitursäure* besitzt zwei Säurefunktionen, von denen die erste stärker ist als die der normalen carboxylierten Säuren und von derselben Ordnung, wie die der Pikrinsäure, die zweite Funktion ist sehr schwach, schwächer als die dritte Funktion der Phosphorsäure, die entsprechenden Salze werden durch W. zers.

Alloxan. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +277,9 Cal., bei konstantem Drucke +276,5 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +238,7 Cal. Bei der Aufnahme von Krystallwasser findet nur eine sehr schwache Wärmeentwicklung statt, woraus sich die Unbeständigkeit dieses Krystallwassers erklärt, welches das Alloxan schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert. Erhitzt man Alloxan im Ölbade auf 155° im trocknen Luftstrome, so verliert es 1 Mol. H_2O und giebt den neuen Körper $C_4O_4N_2H_2$. Bei der Wiederaufnahme dieses W. entwickeln sich 6,9 Cal., und sonach unterscheidet sich dieses W. scharf von den drei anderen Molekülen, die nur 0,2 Cal. pro Mol. entwickeln. Die Substanz $C_4O_4N_2H_2$ ist das Anhydrid des Alloxans $C_4O_5N_2H_4$. *Mesoxalsäure*, $C_3O_5H_4$. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +129,4 Cal., bei konstantem Drucke + 128,3 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +292,7 Cal. Die Entstehung von Alloxan aus dieser Säure u. Harnstoff ist schwach exothermisch +1,2 Cal.

Dialursäure. Die reine Säure oxydiert sich so schnell an der Luft, wenn sie feucht ist, daſs keine konstanten Zahlen erhalten werden konnten. Dialursäure ist Tartronylharnstoff, sie muſs also mit der Tartronsäure dieselben Beziehungen haben, wie Alloxan und Barbitursäure mit Mesoxalsäure und Malonsäure. *Tartronsäure*,

$C_5O_5H_4$. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. + 166,6 Cal., bei konstantem Druck +165,8 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +165,8 Cal. Tartronsäure ist Oxymalonsäure, ihre Verbrennungswärme ist um 41,4 Cal niedriger, als die der Oxysäure, wie auch die der Glykolsäure um 41,8 Cal. niedriger ist, als die der Essigsäure. Alloxan ist Dioxymalonylharnstoff, u. Mesoxalsäure ist das Dihydroxylderivat der Malonsäure. Beide Dioxyverbb. unterscheiden sich um 78,3 = 39,2 Cal. × 2 u. 79,0 = 39,5 Cal. × 2 weniger von den Verbrennungswärmen der Muttersubstanzen. Die Differenzen sind also geringer als 41 × 2, woraus folgt, daſs die Bindung des zweiten Hydroxyls an dasselbe C-Atom eine geringere Wärme entwickelt, als die Bindung des ersten. Als Bildungswärme für die Dialursäure aus Tartronsäure und Harnstoff findet Vf. +202,1 Cal. (durch Analogieschluſs aus den Bildungswärmen des Malonylharnstoffs und Alloxans).

II. *Von der Barbitursäure abstammende Ureïde. Uramil* (Amidomalonylharnstoff). Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +380 Cal., bei konstantem Drucke +379 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +170,7 Cal. *Thionursäure* (Sulfaminbarbitursäure). Die Säure ist schwer ganz rein zu erhalten, da ihre Lsg. schon bei 40—45° etwas Uramil enthält. Sie entwickelt mit Zink Wasserstoff und mit Carbonaten Kohlensäure. Vf. hat die ein- und zweibasischen Salze der Thionursäure dargestellt. Es sind das meist sehr schön krystallisierende Körper, die sich langsam an der Luft röten, schnell, wenn man erwärmt.

III. *Von dem Malonylharnstoff abstammende Diureïde. Alloxantin.* Verbrennungswärme bei konstantem Volum +587,1 Cal., bei konstantem Druck +584,7 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +514,7 Cal. *Amalinsäure*, Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +1241,9 Cal., bei konstantem Druck 1240,6 Cal., Bildungswärme +374,0 Cal. *Hydurilsäure*, Verbrennungswärme bei konst. Vol. +660,5 Cal., bei konstantem Druck +658,5 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +302,9 Cal. Nach Baeyer ist die Hydurilsäure ein aus Barbitur- und Dialursäure entstehendes Diureïd:

$$C_4O_3N_2H_4 + C_4O_4N_2H_4 = C_8O_6N_4H_6 + H_2O.$$

Dabei werden +10,3 Cal. entwickelt, die Bildung nach dieser Gleichung ist also möglich und vom Vf. auch durch Erwärmen eines Gemisches der feingepulverten Säuren bis zum Schwarzwerden ausgeführt worden (vgl. S. 152). *Desoxyamalinsäure.* Diese Säure ist von Fischer durch trockene Dest. der Amalinsäure dargestellt; Vf. hat es für besser gefunden, zu diesem Zweck die Amalinsäure oder das Tetramethylalloxantin einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 180—185° zu erhitzen, man erhält ungefähr die 3-fache Ausbeute, als nach Fischer. Die Säure krystallisiert aus W. wasserfrei. Ihre Formel, $C_{12}H_{14}N_4O_6$, wird vom Vf. bestätigt. Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +1322,6 Cal., bei konstantem Druck +1321,8 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +292,8 Cal. Der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme der Desoxyamalinsäure (1321,8 Cal.) und der Amalinsäure (1240,5) beträgt 81,3 = 40,65 Cal. × 2, was auf ein Dihydroxylderivat hindeutet (vgl. oben). Man kann also schlieſsen, daſs das Tetramethylalloxantin das Dihydroxylderivat der Desoxyamalinsäure ist. Beide Verbb. stehen untereinander in derselben Beziehung, wie Alloxantin und Hydurilsäure, die Desoxyamalinsäure ist Tetramethylhydurilsäure. Das chemische Verhalten beider Säuren unterstützt diese Auffassung. *Murexid*, $C_8O_6N_5H_4(NH_4)$, Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +738,8 Cal., bei konst. Druck +736,7 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +293,7 Cal.

IV. *Harnsäure und ihre Isomeren. Harnsäure.* Verbrennungswärme bei konst. Vol. +462,7 Cal., bei konstantem Druck +461,4 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +148,1 Cal. Stohmann hat bei neueren Verss. als Verbrennungswärme 460,5 Cal. gefunden, die Übereinstimmung ist befriedigend. Bei der Oxydation im

Organismus erfolgt keine vollständige Verbrennung, als Produkte dieses Prozesses erscheinen neben CO_2 in normalen oder pathologischen Fällen Harnstoff, Oxalsäure, Allantoin, Oxalursäure und Alloxan. Der Sauerstoff, der im Organismus in Rk. tritt, hat nach BERTHELOT vorher 15,2 Cal. pro Mol. entwickelt, indem er sich mit dem Blute verband, woraus sich dann folgende Werte für die tierischen Rkk. im Organismus ergeben:

Vollständige Verbrennung	+394,8 Cal.
Unvollständige Verbrennung zu CO_2 und Harnstoff	+129,0 „
„ „ „ CO_2, Harnstoff und Oxalsäure .	+74,1 „
„ „ „ CO_2 und Allantoin	+32,7 „
„ „ „ CO_2, Harnstoff und Oxalursäure .	+83,8 „
„ „ „ Alloxan und Harnstoff	+18,3 „

Die Harnsäure ist ein Zersetzungsprod. der Eiweifskörper. Je nachdem diese zu Harnstoff und Harnsäure oder zu Harnsäure allein verbrannt werden, entstehen verschiedene Wärmewirkungen, die Vf. untersucht, ohne aus Mangel an physiologischen Grundlagen zu einer bestimmten Folgerung zu gelangen. Die Harnsäure scheint nicht nur als Prod. einer unvollständigen Verbrennung im Tierkörper, sondern auch synthetisch entstehen zu können. Nach Verss. von MEYER, JAFFÉ und PECH findet man den Harnstoff, der Vögeln gegeben wurde, zum grofsen Teil als Harnsäure wieder. Vf. schliefst daran eine Unters. der verschiedenen Hypothesen zur Erklärung der Harnsäurebildung im Organismus in bezug auf ihren thermischen Wert. Hierauf und auf die Angaben des Vfs. über die Wärmewerte der harnsauren Salze müssen wir verweisen.

Pseudoharnsäure (Uramidobarbitursäure). Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +455,2 Cal., bei konstantem Druck +454 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +224,5 Cal. Der Übergang von der Pseudoharnsäure zur Harnsäure ist endothermisch, woraus sich der Mifserfolg der darauf gerichteten Versuche ergiebt. *Isoharnsäure.* Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +460,6 Cal., bei konstantem Druck 459,4 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +150,1 Cal. Die Umwandlung von Harnsäure in Isoharnsäure würde +2 Cal. entwickeln, und diese Wärmeentwicklung ist zu schwach, um von der Harnsäure zur Isoharnsäure übergehen zu können.

V. *Derivate des Xanthins. Theobromin.* Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +846,45 Cal., bei konstantem Druck +846 Cal., Bildungswärme aus den Elementen +90,1 Cal. *Caffeïn.* Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +1016,5 Cal., bei konstantem Druck +1016 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +83,4 Cal. *Xanthin.* Die Verbrennungswärme wurde aus dem Caffeïn (Trimethylxanthin) und dem Theobromin (Dimethylxanthin) unter der für diese Fälle gültigen Annahme zu 518,5 Cal. berechnet, dafs die Einführung einer an N gebundenen CH_3-Gruppe die Verbrennungswärme um 165 Cal. erhöht. Bildungswärme aus den Elementen +91 Cal.

VI. *Sulfoharnstoffe u. Derivate des Guanidins. Sulfohydantoin.* Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +502,4 Cal., bei konst. Druck +503,0 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +58,9 Cal. *Sulfohydantoinsäure.* Verbrennungswärme bei konstantem Vol. +497,9 Cal., bei konstantem Druck +498,5 Cal. Bildungswärme aus den Elementen +132,4 Cal. *Guanidide.* Nach Analogie mit den Ureïden und den Sulfoureïden bezeichnet Vf. als Guanidide die Derivate des Guanidins, die durch Verb. desselben mit Säuren unter Austritt von W. stattfinden. STOHMANN und LANGBEIN haben die Verbrennungswärme zweier Guanidide, Guanin u. Kreatin bestimmt. Vf. leitet daraus ab, dafs die bei der Bildung des Guanins entwickelte Wärme gröfser ist, als die Wärme, die bei Einführung von Harnstoff entwickelt wird. (An. [6.] **28**. 289—394. März.) SACHSSE.

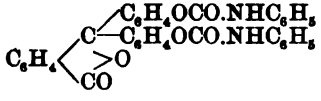
Charles A. Kohn u. **A. F. Fryer**, *Die Ursache der roten Färbung von Phenol.* FABINI hat (**91**. I. 356. 401. 448. 619. 813) angegeben, daſs die Rotfärbung des Phenols nur bewirkt würde durch die gemeinschaftliche Wirkung von Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd und Metallsalzen; den roten Körper, welcher entsteht, nennt FABINI *Phenerythren*. Durch eine groſse Reihe von Verss. stellten die Vff. fest, daſs reinstes Phenol, welches aus Gaultheriaöl oder dem absoluten Phenol des Handels durch 15malige Dest. aus Glasgefäſsen oder durch Sublimation dargestellt wurde, durch die gemeinsame Einw. von feuchter Luft und Licht gerötet wird. Wasserstoffsuperoxyd bewirkt in Ggw. oder Abwesenheit von Alkalien eine ähnliche Färbung, wie feuchte Luft, und man kann deshalb den das Phenol rotfärbenden Körper als ein Oxydationsprodukt des Phenols betrachten. Die Ggw. kleiner Mengen gewisser Metalle, namentlich von Kupfer, beschleunigt das Eintreten der Färbung, sowohl wenn die Metalle in Substanz, als wenn sie als Salze zugegen sind. NH_3 bewirkt bei Ausschluſs von Wasserstoffsuperoxyd und Metallen eine blaue Färbung. Geringe Erwärmung befördert die Entstehung des roten und blauen Farbstoffs.

Im Vakuum bei Ausschluſs von Feuchtigkeit färbt sich Phenol im Lichte nicht. Auch in trockener Luft bleibt reines Phenol im Lichte wie in der Dunkelheit farblos. Bei Ausschluſs von Luft bleibt Phenol in Ggw. von Wasserdämpfen im Lichte ebenfalls farblos. Luft und Wasserdampf sind also nötig, um die Färbung des Phenols hervorzurufen, und diese Färbung tritt sowohl im Lichte, als auch, wiewohl bedeutend langsamer, im Dunkeln ein. Für praktische Zwecke ergiebt sich daraus, daſs kein Verf. erfunden werden kann, welches ein Phenol liefert, das dauernd in feuchter Luft farblos bleibt. Es ist nicht anzunehmen, daſs die minimalen Mengen des roten Oxydationsproduktes, die im Phenol enthalten sind, therapeutisch von schädlichem Einfluſs sein können. (JSI. **12**. 107—12. Liverpool. Section. [11/1.*].) BODL.

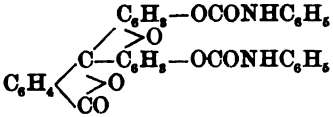
Robert Otto u. **Georg Zuschlag**, *Fernere Beiträge zur Kenntnis des chemischen Verhaltens der Sulfinsäureester.* Die Sulfinsäureester (vgl. Seite 562) unterscheiden sich auſser durch die Oxydierbarkeit zu Sulfonsäureestern, die Reduzierbarkeit und die Spaltbarkeit durch W. auch durch das Verhalten gegen H_2S von den verseifbaren Sulfonen. Sie werden nämlich durch H_2S gespalten und reduziert. H_2S verwandelt Benzolsulfinsäureester (B. **16**. 308) in Alkohol, Schwefel und Benzoldisulfoxyd, $C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$, event. als weitere Reduktionsprodukte Phenylsulfide. KSH reduziert unter Alkoholabspaltung ebenfalls zu Phenylsulfiden u. etwas Thiophenol. (B. **26**. 430—35. 13/3. [25/2.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Haller u. **A. Guyot**, *Neue Derivate des Phenolphtaleïns u. des Fluoresceïns.* Nach den Unterss. von BAEYER enthält Phenolphtaleïn u. Fluoresceïn eine doppelte Phenolfunktion u. eine Laktongruppe. Das Fluoresceïn verdankt seine fluoreszierenden Eigenschaften der Ggw. eines Pyronkerns. Nach FRIEDLÄNDER (S. 521) erklärt die BAEYER'sche Formel nicht, weshalb nur die Salze des Phenolphtaleïns gefärbt

I



II

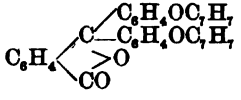


sind, und FRIEDLÄNDER glaubt daher, daſs die Salze eine andere Konstitution haben, wofür auch die Existenz eines Oxims spricht. (Hierüber sind die Formeln I—III in dem eben zitierten Referate zu vergleichen.) Die Arbeit von FRIEDLÄNDER veranlaſst nun die Vff., einige allerdings noch nicht ganz abgeschlossene Arbeiten zu veröffentlichen, deren Resultate zum Teil sich schwer nach dieser neuen Auffassung der

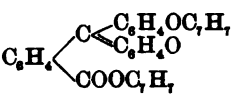
Phtaleïne erklären lassen. *Phenolphtaleïndiphenyldicarbamat* (I) und *Fluoresceïndiphenyldicarbamat* (II) werden erhalten, indem man 1 Mol. Phenolphtaleïn, bezw. Fluoresceïn mit 2 Mol. Phenylisocyanat auf 130° erhitzt und schliefslich das Prod. aus sd. Bzl. umkrystallisiert. Die Phenolverb. I bildet weifse, bei 135° schm. Nadeln u. wird von Alkalien in Phenolphtaleïn u. s-Diphenylharnstoff zers. Die Fluoresceïnverb. bildet mikr. Krystalle, schm. bei 195° und zerfällt dann in Fluoresceïn und Phenylcarbamid. Die Bildung beider Verbb. zeigt, dafs die beiden Phtaleïne, nicht in Alkalien gel., zwei Phenolfunktionen haben, wie übrigens auch BAEYER u. FRIEDLÄNDER annehmen.

Dibenzylphtaleïnphenol. Zur Darst. dieser Verb. wurde Natriumphenolphtaleïn mit Chlorbenzyl behandelt. Man erhält perlmutterglänzende, blaue Blättchen, die bei 150° schm. und mit Hydroxylamin keine Verb. geben. Nach den Anschauungen von BAEYER mufs man dem Dibenzylderivat die Formel III, und nach denen von FRIEDLÄNDER die Formel IV geben:

III



IV



Der Widerstand, den die Verb. der Einw. des Hydroxylamins leistet, macht die Formel IV wenig wahrscheinlich. Durch alkoh. Kali läfst sich die Dibenzylverb. nur schwierig u. undeutlich verseifen, so dafs man die Existenz einer Laktongruppe nicht mit Sicherheit annehmen kann, obwohl man Beispiele kennt, wo die Sprengung dieser Gruppe ebensolche Schwierigkeiten macht. (Cr. **116**. 479—82. [6/3.*].) SACHSSE.

E. Giustiniani, *Verbindungen der Äpfelsäure u. Fumarsäure mit aromatischen Aminen.* (Gz. **23**. I. 168—84. — C. **93**. I. 256.) ARENDT.

Oechsner de Coninck, *Die Isomerie der Amidobenzoësäuren.* Vf. hat die Löslichkeit der drei Amidobenzoësäuren in verschiedenen Säuren und Basen bestimmt. Als Lösungskoeffizienten α bezeichnet er die Menge, die in zwei Stunden von dem Lösungsmittel gelöst wird. t bezeichnet die Temperatur des Lösungsmittels, o, m und p sind die bekannten Abkürzungen für ortho-, meta- u. para-Amidobenzoësäure.

	HCl		HBr		HJ		HNO_3 verd.		H_2SO_4 verd.	
	t	α	t	α	t	α	t	α	t	α
o	10,9	0,929	11	0,1753	10,8	0,589	8,6	0,8775	5	0,380
m	9,7	1,283	11	0,0504	10,8	0,574	9,5	0,1950	5,6	0,336
p	9,2	0,980	10	0,0751	10,4	1,193	8,0	0,1484	5,8	0,382

	$C_2H_4O_2$ verd.		$C_2H_4O_4$ kryst.		NH_3 verd.		Kalkwasser		Barytwasser	
	t	α	t	α	t	α	t	α	t	α
o	7,3	0,0370	13,6	0,8965	12,5	1,1557	11,8	0,079	13,5	0,0060
m	12,5	0,0764	10,0	0,778	11,2	1,3895	11,6	0,082	11,8	0,2573
p	10,0	0,0454	12,5	0,810	11,4	1,1486	11,8	0,076	12,8	0,1842

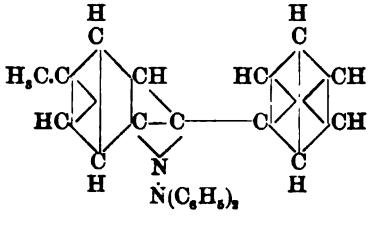
(Cr. **116**. 510—12. [6/3.*].) SACHSSE.

Alexandre Biétrix, *Triacetyl- und Tribenzoyldibromgallussäure.* Die Äther der Dibromgallussäure hat Vf. schon früher (**92**. II. 575) untersucht, es handelt sich heute um Ersatz der Hydroxylgruppen in der Dibromgallussäure, $C_6Br_2(OH)_3CO_2H$.

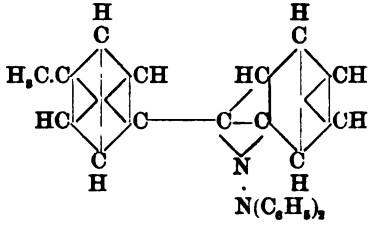
Triacetyldibromgallussäure, $C_6Br_2(OC_2H_3O)_3.CO_2H$, wurde durch Kochen von Dibromgallussäure mit überschüssigem Acetylchlorid erhalten. Die Verb. stellt eine weiſse, amorphe M. dar, die bei 94—95° schm. *Tribenzoyldibromgallussäure*, in der entsprechenden Weise erhalten, ist ebenfalls ein amorphes, weiſses Pulver, das bei 95 bis 96° schm. (BPar. [3.] **9**. 115—17. 5/3.) SACHSSE.

Ad. Claus, *Die Isomerie asymmetrischer Hydrazone.* Die von OVERTON dargestellten isomeren Hydrazone asymmetrischer, aromatischer Ketone (S. 424) zeigen chemisch keinen Unterschied und dürfen demnach nicht als Stütze der Stereochemie des Stickstoffs herangezogen werden. Wenn HANTZSCH (S. 423) u. V. MEYER (S. 424) dies trotzdem thun, so haben sie ihren Standpunkt geändert und verzichten für den Begriff der stereochemischen Isomerie auf das Vorhandensein von chemischer Isomerie. Daſs die Isomerie der Hydrazone wie jede Isomerie, mit welcher nicht Unterschiede in den chemischen Eigenschaften der Isomeren verbunden sind, als Stereoisomerie aufgefaſst werden kann, ist auch des Vfs. Meinung; doch hat die Frage nach der Art, wie die stereometrischen Verhältnisse des Stickstoffatoms im speziellen zu interpretieren sind, chemisch nur untergeordnete Bedeutung. Die Behauptung von HANTZSCH, daſs die zwei aus asymmetrischem Diphenylhydrazin und asymmetrischen Ketochloriden erhaltenen isomeren Hydrazone nur eine Strukturformel

I



II



besitzen können, ist falsch, da z. B. für das Diphenylhydrazon des p-Tolylphenylketons infolge von Bindungsaustauch die Strukturformeln I und II möglich sind. Da bisher chemisch-isomere Hydrazone desselben Ketons noch nicht erhalten wurden, ist es möglich, daſs der Hydrazonstickstoff nicht die Fähigkeit besitzt, Bindungswechsel hervorzurufen. Für die Isomerie der von SEMMLER (S. 297) dargestellten Oxime des Methylketopentamethylens kann so lange keine Erklärung auf Grund verschiedener Strukturformeln gegeben werden, als das Vorhandensein chemischer Isomerie nicht sicher bewiesen ist; das ist aber bisher keineswegs der Fall. (Jpr. [2.] **47**. 267—73. 22/2. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Th. Curtius, *Studien über das Hydrazin.* Vf. giebt eine kurze Übersicht über demnächst ausführlich zu beschreibende Rkk. I. *Acidylhydrazine u. Acidylazoimide.* Erstere entstehen aus Säureamiden, Chloriden oder Estern durch Hydrazinhydrat oft schon in der Kälte, und zwar quantitativ, zweckmäſsig geht man von Estern aus. Die primären Säurehydrazine, $R.CO.NH.NH_2$, reduzieren, bilden meist mit 1 Mol. HCl beständige Salze, der Imidwasserstoff ist durch Na und Acetyl vertretbar, mit Aldehyden u. Ketonen entstehen unl. tertiäre Hydrazine. Beim Erhitzen, oft schon beim K. der wss. Lsg. entstehen s-sekundäre Acidylhydrazine, $R.CO.NH.NH.CO.R$, die sich wie eine Säure verhalten. Hierher gehört auch das Hydrazin $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, das auch aus Harnstoff und Hydrazinhydrat entsteht (vergl. THIELE's Hydrazodicarbonamid, **92**. II. 402). Salpetrige Säure wirkt auf primäre Säurehydrazine meist nach:

$$R.CO.NH.NH_2 + HNO_2 = R.CO.N_3 + 2H_2O$$

unter Bildung von Acidylazoimid; aus sekundären Säurehydrazinen entstehen sekun-

däre symmetrische Hydrazine, z. B. aus Oxalylhydrazin das Dioxalylhydrazin. Zuweilen entstehen Diazoverbb. Azoimid, $R.CO.N_3$ (Benzoylazimid), geht durch alkoh. Schwefelammon in Benzamid u. Stickstoffammonium über, Zn-Staub mit Natronlauge erzeugt Dibenzoylhydrazin u. N, analog zerfällt Diazobenzolimid durch Na-Amalgam und A. zu Hydrazobenzol und N. Kocht man Azimide, $R.CO.N_3$ und $R.N_3$ mit W., so verharzt Diazobenzolimid unter Bildung von etwas Azobenzol, Benzoylazimid liefert eine Verb. von der Zus. eines Diamidobenzophenons. II. *Synthesen von Pyrazol- u. Pyridaxolderivaten mittels Hydrazinhydrat.* Sie entstehen durch Hydrazinhydrat aus Ketonsäureestern; *Pyridazole* nennt Vf. die Verbb. aus γ-Ketonsäureestern, die einen sechsgliederigen Ring enthalten, der um eine CH_2-Gruppe reicher ist, als Pyrazol und sich zu diesem verhält wie Pyridin zu Pyrrol. Physiologisch ist zu bemerken, daſs Pyrazolone auch dann stark fieberwidrig wirken können, wenn sie keinen aromatischen Substituenten enthalten. — III. Benzoinhydrazin, $C_6H_5.CHOH.C(C_6H_5).N.NH_2$, liefert beim Kochen mit A. Benzilketazin, $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N.N:C(C_6H_5)CO.C_6H_5$, das durch Hydrazinhydrat in 2 Mol. Diphenylbishydrazinmethylen (Benzildihydrazin) zerfällt. IV. Es sind eine Reihe von Hydrazindoppelsalzen dargestellt. Die Doppelchloride entsprechen der Formel $N_2H_4.HCl.RCl$, die Doppelsulfate der Formel $(N_2H_4)_2H_2SO_4.R''SO_4$, jene sind leicht, diese schwer l., phosphorsaures Hydrazinmagnesium gleicht dem phosphorsauren Ammonmagnesium. — Gegen HNO_2 ist Hydrazin sehr beständig. (B. **26**. 403—10. 13/3. [1/10. 92.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

Th. Seliwanow, *Beitrag zur Kenntnis der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren II.* (S. 306.) Amide der unterbromigen Säure (Bromstickstoffe). Der bestgekannte Vertreter der Gruppe ist das *Bromylacetamid*, $CH_3.CO.NHBr$, HOFMANN's, Bildung u. Eigenschaften lassen ihn als Amid der unterbromigen Säure betrachten. Bei der Zers. mit W. entsteht HOBr, ebenso 2 Mol. aus Dibromylacetamid, $CH_3.CO.NBr_2$, wie durch die Rk. mit KJ nachgewiesen wurde. Die Rk. der Amide der unterchlorigen Säure gegen Amine und Säureamide findet sich auch bei den Amiden der unterbromigen Säure, Bromylacetamid reagiert mit Succinimid zum *Bromylsuccinimid*, $(C_2H_4.C_2O_2):NBr$, F. 161—162°, mit Amidokohlensäureäthylester zu *Bromylimidokohlensäureäthylester* etc. — Essigsaures Chlor vereinigt sich bekanntlich mit ungesättigten KW-stoffen, ähnliche Verbb. waren mit Chlorylsuccinimid oder Bromylacetamid nicht zu erhalten. (B. **26**. 423—26. 13/3. [27/2.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Knövenagel und **R. Weifsgerber**, *Über raumisomere Benzamarone.* Benzamaron wurde nach JAPP und KLINGEMANN (**88**. 1615) dargestellt und durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl., besser aus A., in die beiden Isomeren zerlegt. Auch etwas *Benzylidendesoxybenzoïn* (nächstes Ref.) wurde hierbei isoliert. *Benzamaron*, $[C_6H_5.CO.CH(C_6H_5)]_2CH.C_6H_5$, hat F. 218—219°, die Isoverb. schm. bei 179—180°, von ersterem lösen 100 g Bzl. bei 12° 1,6 g, von letzterem 4,1 g, beide krystallisieren in Nädelchen. Hydroxylamin verwandelt beide Verbb. glatt in *Pentaphenylpyridin*, $C_{35}H_{25}N$, F. 239—240°, derselbe Körper entsteht in geringer Menge aus Benzamaron durch Ammoniak. (B. **26**. 436—41. 13/3. [20/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Knövenagel und **R. Weifsgerber**, *Über Benzylidendesoxybenzoïn.* Die Verb. entsteht neben den Amaronen, am besten bei starkem Überschusse an Benzaldehyd, $C_6H_5.C(CO.C_6H_5):CH.C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 100°. Man erhält aus ihm durch Hydroxylamin ein Oxim $C_{21}H_{17}ON$, Nadeln aus h. A. oder h. Eg., F. 208 bis 209°, unl. in Alkali, deshalb vielleicht als Triphenyloxazol zu betrachten, mit Phenylhydrazin entsteht ein Hydrazon $C_{27}H_{22}N_2$, F. 163—164°. Reduzierbar ist Benzylidendesoxybenzoïn nicht, wohl aber läfst sich Desoxybenzoïn und Benzylcyanid anlagern. Man erhält *Benzamaron* und das diesem analog konstituierte *α-β-γ-Triphenyl-γ-ben-*

xoylbuttersäurenitril, $C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH(C_6H_5).CO.C_6H_5\\CH(C_6H_5).CN\end{matrix}$, das in zwei raumisomeren Formen, F. 183—184° und F. 219—220° erhalten wurde. Nur letztere Form wurde erhalten als der Körper durch Kondensation von *Desoxybenzoin* und *α-Phenyloximmtsäurenitril* dargestellt wurde. Die Ausbeute ist hier fast die berechnete. (B. **26**. 441—46. 13/3. [20/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Klages und **E. Knövenagel**, *Über eine Bildungsweise des Stilbens.* Während *Benzylidendesoxybenzoïn* aus Benzaldehyd und Desoxybenzoïn mit alkoh. KHO nur als Nebenprodukt des Benzamarons auftritt, erhält man es leicht als Salzsäureadditionsprodukt (Chlorbenzyldesoxybenzoïn), wenn man durch HCl-Gas kondensiert. Bei der Dest. unter vermindertem Druck spaltet es aber nicht HCl ab, sondern zerfällt glatt in *Stilben* und Benzoylchlorid. Neben *Chlorbenzyldesoxybenzoïn*, $C_{21}H_{17}OCl$, Nadeln aus Eg., F. 180—182°, entsteht in geringer Menge ein bei 145 bis 167° schm. Raumisomeres, das noch leichter — schon beim F. — in Benzoylchlorid und Stilben zerfällt. Beim Vers., die HCl durch Alkali zu entfernen, entsteht bei verd. wss. Lsg. ausschliefslich *Benzamaron*, durch konz. heifse Kalilauge (1 : 2) erhält man *Benzylidendesoxybenzoïn*. Es gelang, an dieses Brom anzulagern, wenn etwas Jod zugesetzt wurde, das *Dibromid*, $C_{21}H_{16}Br_2O$, Blättchen oder Nadeln aus A., F. 135° unter Zers. — *Jodbenzyldesoxybenzoïn* entsteht aus Desoxybenzoïn, Benzaldehyd und HJ, beim Destillieren entsteht Stilben, aber nicht glatt, konz. Alkali liefert Benzylidendesoxybenzoïn. (B. **26**. 447—51. 13/3. [20/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

G. Tassinari, *Bestimmung des chemischen Ortes in Dioxythiobenzolen.* (Gz. **23**. I. 194—96. — C. **92**. II. 521.) ARENDT.

W. A. Tilden u. **S. Williamson**, *Die aus Dipentendihydrochlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe.* (JCh. **63**. 292—96. — C. **93**. I. 533.) ARENDT.

E. Merck, *Champacol.* (Ar. **231**. 123—25. — C. **93**. I. 348.) ARENDT.

A. Angeli, *Umwandlung von Campher in Camphersäure.* (Gz. **23**. I. 140—43. — C. **93**. I. 425.) ARENDT.

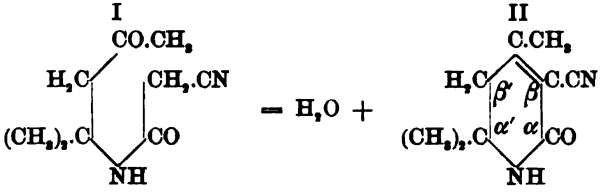
J. N. Collie, *Darstellung von Naphtalinderivaten aus Dehydracetsäure.* (JCh. **63**. 329—37. — C. **93**. I. 393.) ARENDT.

S. C. Hooker und **A. D. Gray**, *Dibrom-β-lapachon.* (JCh. **63**. 434—36. — C. **93**. I. 573.) ARENDT.

Prud'homme u. **C. Rabaut**, *Die Formamide des Alizarins.* Die beiden Amidoalizarine verwandeln sich durch Ameisensäure in Formamide. *β-Amidoalizarin.* Man erhitzt am Rückflufskühler einen Teil desselben mit 10 Teilen Ameisensäure von 20° B. (70%) 7—8 Stunden lang. Das Produkt wird mit W. gewaschen. Kali und Natron l. es mit blauvioletter Farbe, Ammoniak rotviolett. Die Lsgg. setzen keinen Lack ab, wie die des β-Amidoalizarins. Konz. Schwefelsäure giebt bei 150° wieder Amidoalizarin unter Entw. von CO, kaustische Alkalien bilden ameisensaure Salze. Erhitzt man dieses *Dioxyanthrachinonformamid* (3, 2, 1) mit einem Gemische von Glycerin und Schwefelsäure, so erhält man Alizarinblau. Das Formamid ist in W. etwas l. Mit Thonerde giebt es Orange, mit Eisen u. Chrom Braun. Als Chromophor nähert sich die in dem Formamid befindliche NH.CHO-Gruppe der NO_2-Gruppe. Zusatz von Ca-Acetat zum Färbebad modifiziert die Nuancen. Thonerde färbt bräunlichrot, Chrom braun, Eisen schwarz und violett. *α-Amidoalizarin.* Das daraus entstehende *Dioxyanthrachinonformamid* (4, 2, 1) giebt im ganzen ähnliche Nuancen. (BPar. [3.] **9**. 131—33. 5/3.) SACHSSE.

J. Guareschi, *Neue Methode zur Synthese der Hydropyridinverbindungen.* Die Methode besteht in der Einw. von Cyanessigäther auf Aceton oder andere Ketone

bei Ggw. von Ammoniak oder primären Aminen oder, wie man einfacher sagen kann, in der Einw. von Cyanessigäther auf Diacetonamin, das entweder fertig gebildet ist oder während der Rk. entsteht. Behandelt man die äth. Lsg. von Diacetonamin mit Cyanessigäther, so erhält man eine weiſse, krystallinische M., die nach dem Umkrystallisieren aus A. oder Aceton konstant bei 194—195,5° schm. und die Zus. $C_9H_{12}N_2O$ hat. Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man mit trocknem Ammoniakgas gesättigtes Aceton mit Cyanessigäther behandelt. Auch Mesityloxyd giebt mit Ammoniak und Cyanessigäther dieselbe Substanz. Vf. nennt diese Verb. *β-Cyan-γ-methyl-α'-dimethyl-α'β'-dihydro-α-pyridon* (II), dieselbe entsteht durch Austritt von H_2O aus dem als Zwischenprodukt gebildeten *Cyanacetyldiacetonamin* (I):



Ähnliche Verbb., in denen der H der NH-Gruppe durch andere Radikale ersetzt ist, erhielt Vf. durch Behandlung des Acetons mit Cyanessigäther bei Ggw. von Methyl-, Benzyl-, Allylamin u. anderen primären Aminen. Die Verb. $C_9H_{11}(CH_3)N_2O$ *(N-methyl-β-cyan-γ-methyl-α'-dimethyl-α'β'-dihydro-α-pyridon)*, aus Aceton mit Methylamin und Cyanessigäther erhalten, bildet groſse Krystalle, die bei 142—143,5° schm. und sich zum Unterschiede von der vorigen Verb. schwer in Kali l. Durch Oxydation mit Permanganat erhält man zwei gut krystallisierte Verbb., von denen die eine ein Amid, die andere eine bei 172—174° schm. Säure ist, die sich mit Ferrichlorid blutrot färbt. Dieselbe Verb., F. 142—143,5°, erhält man auch mit Mesityloxyd, das sich mit Cyanessigäther erst in Cyanacetyldiacetonamin verwandelt, das dann W. verliert.

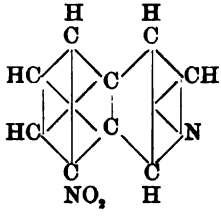
Das *Benzylderivat*, $C_9H_{11}(C_7H_7)N_2O$, bildet seidenglänzende Nadeln, die bei 168—169° schm. Das *Allylderivat*, $C_9H_{11}(C_3H_5)N_2O$, bildet bei 152—153,5° schm. Krystalle. (ACF. **17**. 83—87. Februar. Turin.) SACHSSE.

Ad. Claus und **K. Hoffmann**, 117. *Nitroderivate des Isochinolins.* Durch Nitrierung von Isochinolin mittels HNO_3, D.1,52, in der Wärme oder des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes mittels Salpeterschwefelsäure entsteht nur eine Mononitroverb., das *B-α-Nitrosochinolin*, dem wahrscheinlich die Konstitution I zukommt. Unentschieden ist bisher nur, welche von beiden α-Stellungen am stickstofffreien Benzolring von der Nitrogruppe eingenommen wird. Das *α-Nitroisochinolin* ist in h. W. ll., in k. W. fast unl. und wird daher am besten aus W. umkrystallisiert. Es bildet lange, dünne, fast farblose Nadeln, vom F. 110°, und kann bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiert werden. Es ist eine ziemlich starke Base, die sich in Säuren l., aus welchen Lsgg. die Salze durch Eindampfen ohne Dissociation erhalten werden können. Das salzsaure Salz krystallisiert ausgezeichnet in gelben bis gelbroten prismatischen Tafeln mit abgestumpften Ecken, die bei 245° unter Zers. schm. Es ist ebenso wie das bei 174° schm. Sulfat, das bei 198° schm. Nitrat und das bei 330° noch nicht schm. Platindoppelsalz wasserfrei. Durch einfache Addition entsteht ziemlich leicht das *Jodmethylat*, F. 205°, und aus diesem durch Chlorsilber das Chlormethylat, F. 225—227°.

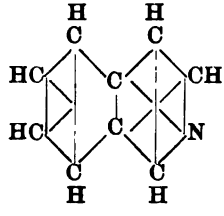
Während die Halogenalkylate des Isochinolins durch NH_3 gar nicht, durch fixe Alkalien aber in Basen verwandelt werden, deren Salze von den ursprünglichen Halogenalkylaten verschieden sind (vgl. CLAUS und EDINGER **89**. I. 131), und die Ha-

logenalkylate des Chinolins, mit NH_3 und fixen Alkalien Basen liefern, welche mit Säuren die ursprünglichen Halogenalkylate zurückbilden, verhält sich α-Nitroisochinolinchlormethylat wie die Alkylate des Chinolins, indem dasselbe wie diese durch verd. NH_3 zerlegt wird und auch bei Behandlung mit fixen Alkalien eine Base bildet, deren salzsaures Salz mit dem α-Nitroisochinolinchlormethylat identisch ist. Durch die Einführung einer NO_2-Gruppe in eine α-Stelle im Isochinolinkern werden also die Funktionen des Ringstickstoffs verändert, und diese Veränderung mufs darauf zurückgeführt werden, dafs die volle Zentralbindung von der stickstoffhaltigen Seite, die im Isochinolin, Formel II, stattfindet, auf den Benzolring, wie es in Formel I ausgedrückt ist, übergeht.

I



II

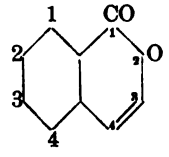


Durch Reduktion des Nitroprodukts mit Zinn und HCl entsteht das *B-α-Amidoisochinolin*, $(C_9H_6(NH_2)N$, F. 128°, dessen salzsaures Salz, F. 220°, und Platindoppelsalz wasserfrei sind. Durch Umwandlung über das Diazobromid wurde aus dem Amidoderivat das *B-α-Bromisochinolin*, C_9H_6BrN, F. 80,5°, erhalten, welches von dem von Edinger u. Bossung (**91**. I. 628) durch direkte Bromierung dargestellten Prod. verschieden, aber ihm äufserlich sehr ähnlich ist. Das Nitrat hat F. 193°; bei der Nitrierung entsteht *Nitro-α-bromisochinolin*, $C_9H_5Br(NO_2)N$, F. 140°. Erhitzt man das B-α-Bromisochinolin mit Jodmethylat auf 80—100°, so entsteht das *B-α-Bromisochinolinjodmethylat*, $C_9H_6BrN.CH_3J$, F. 274°, welches durch verd. NH_3 nicht, wohl aber durch Alkalien zersetzt wird und dabei eine neue Base bildet, deren salzsaurs Salz von dem durch Chlorsilber aus dem ursprünglichen Jodmethylat erhaltenen Chlormethylat verschieden ist. Es ist dadurch nachgewiesen, wie wesentlich anders die Nitrogruppe auf die basischen Reaktionsfunktionen des Chinolinstickstoffs wirken kann als ein an derselben Stelle befindlicher anderer Substituent. — Die Stellung der Nitrogruppe im Nitroisochinolin wurde dadurch nachgewiesen, dafs dasselbe bei Oxydation mit Permanganat und noch besser bei Erhitzung mit HNO_3, D. 1,1 im Einschlufsrohr auf 180—200° α-Nitrophtalsäure liefert. — Als Nebenprod. bei der Nitrierung von Isochinolin entsteht *Dinitroisochinolin*, $C_9H_5(NO_2)_2N$, F. 238,5°, welches in k. W. unl. ist und ein *Jodmethylat*, $C_9H_5(NO_2)_2N.CH_3J$, liefert, das sich dem Jodmethylat der Mononitroverb. analog verhält, indem es mit NH_3, Alkalien und Silberoxyd eine in Ä. l. Base liefert, deren Salze mit den ursprünglichen Halogenalkylaten identisch sind. (Jpr. [2.] **47**. 252—66. 22/2. Sep. v. Vff.) Bodländer.

A. Kötz, *Über Abkömmlinge des Dichlorchinazolins.* (Vorläufige Mitteilung.) Das von Abt (**89**. I. 380) aus Benzoylenharnstoff mittels Phosphorpentachlorid dargestellte *Dichlorchinazolin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CCl=N\\ N=CCl\end{matrix}$, reagiert mit NH_3 unter Ersatz beider Cl-Atome durch NH_2; das Produkt hat F. 248—250°. Mit Methylamin und Anilin bildet Dichlorchinazolin chlorhaltige Produkte. Bei der Einw. von Kaliumsulfhydrat auf Dichlorchinazolin werden beide Cl-Atome durch die SH-Gruppe oder durch S ersetzt. (Jpr. [2.] **47**. 303. 22/2. Leipzig.) Bodländer.

Paul Fritsch, *Synthese in der Isocumarin- und Isochinolinreihe.* Es war nicht möglich, den aus Na-Benzoat und Chloraceton erhaltenen Acetobenzoëester durch

H_2SO_4 zu 4-Methylisocumarin zu kondensieren, auch bei Acetol-m-oxybenzoësester mifslang die Kondensation, erfolgreich war sie beim *Acetogallussäureester*, $C_{10}H_{10}O_6 + 3H_2O$, es entstand *B-2,3,4-Trioxy-4-methylisocumarin*, $C_{10}H_8O_5$, rhombische Tafeln aus Aceton, die Verb. geht durch alkoh. NH_3 bei 120—130° in *B-2,3,4-Trioxy-4-methylisochinolon(isocarbostyril)*, $C_{10}H_9NO_4$, über. — Vf. hat weiterhin aus Acetalamin, $NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, mit Benzaldehyd und Benzoylchlorid das *Benzalacetalamin*, $C_6H_5.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, und *Benzoylacetalamid*, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, dargestellt u. Kondensationsverss. ausgeführt. Die Ergebnisse stehen noch nicht fest. (B. **26**. 419—22. 13/3. [23/2.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.



E. Merck, *Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin und Belladonnin.* (Ar. **231**. 110—15. — C. **93**. I. 350.) ARENDT.

E. Merck, *Hyoscyamin.* (Ar. **231**. 115—23. — C. **93**. I. 351.) ARENDT.

E. Merck, *Berberin. carbonic. cryst.* (Ar. **231**. 125—29. — C. **93**. I. 352.) ARENDT.

E. Merck, *Alkaloide aus Corydalis cava.* (Ar. **231**. 131—34. — C. **93**. I. 352.) ARENDT.

E. Merck, *Hydrastinum bitartaricum crystallisatum.* (Ar. **231**. 134—35. — C. **93**. I. 353.) ARENDT.

E. Merck, *Veratrinum crystallisatum.* (Ar. **231**. 135. — C. **93**. I. 353.) ARENDT.

F. Anderlini, *Derivate des Cantharidins.* (Gz. **23**. I. 121—28. — C. **91**. II. 178. 435. 436.) ARENDT.

F. Anderlini, *Einwirkung von Diaminen auf Cantharidin.* (Gz. **23**. I. 128—40. — C. **92**. II. 979.) ARENDT.

A. Soldaini, *Die Alkaloide der weifsen Lupine.* (Gz. **23**. I. 143—68. — C. **93**. I. 101.) ARENDT.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bernhard Fischer, *Über das Grundwasser von Kiel mit besonderer Berücksichtigung seines Eisengehaltes und über Versuche zur Entfernung des Eisens aus demselben.* Vf. beschreibt die Wasserversorgung von Kiel, welche aus einem im Schulensee angelegten Brunnen und aus mehreren am Ufer des Sees errichteten Tiefbrunnen stattfindet. Erwähnenswert bei Darlegung der angewandten Methoden ist das Verf. zur Entnahme des W. für die bakteriologische Prüfung. Hierzu diente die im wesentlichen dem Tiefseeschöpfapparat von SIGSBEE nachgebildete Vorrichtung, welche Vf. bereits gelegentlich der Deutschen Planktonexpedition im Jahre 1889 zur Entnahme bakteriologischer Wasserproben aus gröfserer Meerestiefe benutzt hatte.

Die untersuchten Grundwasser in der Umgebung von Kiel enthalten nur geringe Menge von Eisen u. bei einem verhältnismäfsig hohen Gehalt an organischen Substanzen regelmäfsig kleine Mengen von NH_3, keine N_2O_5 und N_2O_3. Im allgemeinen bestätigt Verfasser auch die Angaben PROSKAUER's (**90**. II. 825) u. PIEFKE's (**91**. II. 764) über die Eigenschaften der Tiefbrunnenwässer in der Norddeutschen Tiefebene. Die Zus. der Flachbrunnenwässer der Kieler Gegend unterschieden sich in mancherlei Beziehung von den von Ersterem untersuchten. Die zur Wasserversorgung von Kiel herangezogenen Brunnen am Schulensee haben einen Gehalt von 2,0, bezw. 2,4 mg FeO. Auch in bakteriologischer Beziehung wurden die Brunnen eingehend geprüft. Das W. fliefst den Brunnen keimfrei zu, gelangt aber infolge der Konstruktion der

letzteren zur Stagnation und bietet auf diese Weise den von aufsen her hineingeratenen Mikroorganismen Gelegenheit zur raschen Vermehrung. Die freiwillige Ausscheidung des Eisens aus dem W. nach seiner Entnahme aus dem Boden ist ganz unabhängig von dem Entweichen der Kohlensäure, dagegen abhängig von dem Sauerstoffgehalte, den das W. aufnimmt.

Vf. schildert nun die praktischen Verss. zur Entfernung des Eisens aus dem Grundwasser (vgl. PROSKAUER **90.** II. 825; PIEFKE **91.** II. 764). Demzufolge geht dieselbe nach dem OESTEN-PROSKAUER'schen Verf. bei einer Fallhöhe von 1,5 m und bei einer genügend hohen Kiesfilterschicht in befriedigender Weise von statten. Der Kokslüfter von PIEFKE entfernt das Eisen schneller und bis auf einen Rest von 0,03 mg im Liter. Schliefslich wurden noch die *künstlichen Steinfilter* von FISCHER-PETERS in Worms geprüft. Es sind dies angeblich aus gewaschenem Flufssand bestimmter Korngröfse unter Verwendung von Natronkalksilikat als Bindemittel hergestellte gebrannte, flache, 1 m hohe und 1 m breite, mit einem Hohlraume im Inneren versehene Steine. Werden diese im W. untergetaucht, so dringt das W. von allen Seiten ein und tritt, nachdem es bei seinem Durchgang durch die Steinmasse gereinigt ist, in den Hohlraum ein, aus dem es durch ein nach unten führendes, in den Stein eingelassenes Rohr nach aufsen abgeführt werden kann. In Worms ist eine Filteranlage aus solchen Steinen (978 Elemente) in einem 272 qm Grundfläche besitzenden Bassin geprüft worden und hat ein W. mit niedrigem Keimgehalt gegeben. Jedoch sind Erfahrungen noch nicht vorhanden, wie sich dieses „Wormser System" pathogenen Mikroorganismen gegenüber verhält. Zur Entfernung des Eisens scheinen sich diese Steinfilter auch zu eignen. (ZH. **13.** 251—335. [Januar.] Hyg. Inst. Kiel.)

PROSKAUER.

Soxhlet, *Die chemischen Unterschiede zwischen Kuh- und Frauenmilch und die Mittel zu ihrer Ausgleichung.* Durch das Sterilisieren der Milch ist nicht alles gethan, um der Kuhmilch alle Eigenschaften zu verleihen, welche die natürliche Nahrung des Säuglings besitzt. Die Kuh- und Frauenmilch verhalten sich verschieden u. a. in der Art des Gerinnens ihres Caseïns, im Gehalt an Salzen, hinsichtlich des absoluten Gehaltes an Nährstoffen, sowie des Verhältnisses der einzelnen Milchbestandteile.

Für die Säuglingsnahrung kommt die Gerinnung durch Labferment allein in Frage. Die Derbheit und Dichte des durch das Labferment des Magens abgeschiedenen Caseïngerinnsels ist von der Konzentration der Caseïnlsg., dem Gehalte an l. Kalksalzen und der Acidität der Lsg. abhängig; bei der Kuhmilch wirken alle drei Faktoren im stärkeren Mafse zu Ungunsten der Gerinnungsart, denn sie enthält doppelt soviel Caseïn, sechsmal soviel Kalk und hat dreimal so hohe Acidität, als die Frauenmilch. Letztere reagiert nur gegen Lackmus, nicht gegen Phenolphtaleïn alkal., enthält also saure Phosphate, wie die Kuhmilch, aber nur ein Drittel von der Menge der letzteren. Durch Zusatz von W. läfst sich die Kuhmilch zwar schon so verändern, dafs sie fast gerinnt, wie Frauenmilch; vollkommene Gleichheit läfst sich aber nicht erreichen, weil man die Kalksalze nicht vermindern kann. Die Verminderung der Acidität könnte erst nach dem Sterilisieren geschehen, u. das Alkali in Form von Natriumdicarbonatpastillen (0,1 g) zugesetzt werden. Dem Wasserzusatz ist jedoch eine Grenze gesteckt durch Verhältnisse, die zum mindestens dieselbe Bedeutung haben für die Nährwirkung, wie die Feinflockigkeit des Gerinnsels: Bei zu starker Verdünnung wird die absolute Menge der Nahrungsstoffe zu klein.

Gekochte Milch gerinnt durch Labferment sehr feinflockig, verbraucht aber zur Gerinnung sehr viel Labferment. Je höher die Erhitzungstemperatur, um so stärker ist diese Veränderung. Durch dieselbe wird aber die gekochte Kuhmilch nicht etwa leichter verdaulich, denn es werden durch die Hitze die für die Labwirkung not-

wendigen l. Kalksalze unl. gemacht; durch Hinzutreten kleinster Mengen einer Säure oder wahrscheinlicher von l. Kalksalzen, welche der Magen abscheidet, wird der ursprüngliche Bestand an l. Kalksalzen wieder hergestellt oder sogar noch erhöht. Gekochte Milch gerinnt deshalb im Magen oft in derberen Gerinnseln, als ungekochte Milch aufserhalb des Magens. Zusätze von schleimigen Fll. wirken bei der Gerinnung der Kuhmilch durch Lab nicht anders, wie W., und sind zudem arm an Nährstoffen.

Die Verwechslung von substantieller Beschaffenheit und Nährwert spielt auch bei der Taxierung des Nährwertes der Kindermehle eine Rolle. Der Zusatz von Malzauszug zum warmen Kindermehlbrei erhöht erst den Nährwert dieser Suppen. Die schleimigen Abkochungen und andere Kindernährmittel haben insofern Nutzen gestiftet, als sie nötigten, jede einzelne Mahlzeit frisch zu bereiten; diesen direkten Vorteil erreicht man aber jetzt vollkommener durch das Sterilisieren.

Von dem das Knochengerüst bildenden Kalkphosphat ist in der Kuhmilch ein bedeutender Überschufs vorhanden, der in den Ausscheidungen sich vorfindet. In beiden Milcharten ist der gel., für die Caseïngerinnung wichtige Kalk hauptsächlich als citronensaures Salz vorhanden; eine Vermehrung der Kalksalze ist nicht nur nutzlos, sondern sogar schädlich. — Am wichtigsten ist aber der Unterschied, welchen Punkt 3 hervorhebt, nämlich das Nährstoffverhältnis in beiden Milchsorten. Durch Verdünnen der Kuhmilch mit $^1/_2$ Teil 6%ig. Milchzuckerlsg. gelangt man zu einem Gemisch, das ebensoviel Eiweifs u. Milchzucker enthält, wie die Frauenmilch, aber um 1,32% weniger Fett, wie diese. Da sich eine überfette Milch aber schlecht sterilisieren läfst, so müssen wir das Fettdefizit durch einen möglichst gleichwertigen Stoff ersetzen. Fett und Kohlehydrate sind Eiweifssparer, demnach können letztere das erstere in den Funktionen vertreten (243 Milchzucker sind 100 Fett isodynam); daraus berechnet sich weiterfür 1,32% Fettdefizit ein Ersatz von 3,19% Milchzucker substituiert ein Zusatz von 0,5 Teilen u. 12,3%ig. Milchzuckerlsg. zur Kuhmilch. Auf derselben Grundlage beruhen die Vorschriften von Heubner und Fr. Hofmann über die Säuglingsnährmischung.

Dafs der Milchzucker wirklich der allein rationelle Zusatz ist, geht u. a. daraus hervor, dafs er das einzige Kohlehydrat ist, von welchem sich die Neugeborenen aller Säugetiere ernähren. Er nimmt wegen seines Verhaltens im Organismus unter allen Zuckerarten eine Ausnahmestellung ein. Er ist z. B. die einzige Zuckerart, welche beim Erhitzen mit HNO_3 Schleimsäure liefert, Gärungsvorgängen gegenüber widerstandsfähiger sich zeigt, weniger süfs schmeckt, als andere Zuckerarten, u. ferner nicht in Glykogen umgewandelt wird, daher leichter im Organismus verbrennt, als die anderen Zuckerarten. Der Milchzucker wird am langsamsten unter letzteren resorbiert, vermehrt infolge dessen nicht die Pulsfrequenz, sondern er vermindert sie, wobei die Systole eine geräumigere wird. Die Steigerung des Blutdruckes hängt von der direkten reizenden Wirkung der Zuckerarten auf das Herz und seine Gefäfse ab. Nach Albertoni sind die Zuckerarten Reizmittel für das Herz. Während andere Zuckerarten vom Magen aus fast vollständig resorbiert werden, findet sich vom verzehrten Milchzucker immer noch eine gröfsere Menge im Dünndarm; er wirkt als gelindes Abführmittel. Von besonderem Interesse sind schliefslich die Unterss. Albertoni's über die „chemotaktische Wirkung" des Milchzuckers gegenüber den Leukocyten, denen zufolge derselbe am stärksten chemotaktisch unter den Zuckerarten wirkt, was für die physiologische Stellung desselben nicht bedeutungslos sein kann. Schliefslich reproduziert Vf. die Heubner-Hofmann'schen Mischungen, welche in der Festschrift: „Die Stadt Leipzig in hygienischer Beziehung" (1891) unter dem Artikel „Säuglingsmilch" veröffentlicht worden sind. (MMW. 1893. Nr. 4. 24/1. [11/1.*] Ärztl. Ver. München. Sep. v. Vf.) Proskauer.

H. Droop Richmond, *Die Zusammensetzung von Milchprodukten.* In Fort-

führung der Berichte von P. VIETH über die Arbeiten des Laboratoriums der Aylesbury-Molkerei (**92**. I. 782. 903) giebt der Vf. eine Zusammenstellung der Unterss. des Jahres 1892. Im ganzen wurden 23865 Proben Milch untersucht, und die Zus. derselben war im Durchschnitt 12,71 festes Nichtfett, 3,91 Fett, D. 1,0320. Der niedrigste durchschnittliche Fettgehalt war 3,62% im Juni und der höchste 4,23% im November. Über einen besonders niedrigen Gehalt an Trockensubstanz hat der Vf. (S. 396) berichtet und gezeigt, dafs Mangel an Milchzucker den geringen Gehalt bedingte. Es sollte in allen Fällen, wo abnorme Zus. der natürlichen Milch beobachtet wird, der Bestandteil, der in der Milch in geringerer Menge als gewöhnlich vorhanden ist, genau festgestellt werden, damit der Verteidigung von Milchfälschern, die sich auf abnorme Zus. natürlicher Milch beruft, der Boden entzogen wird. Bei der Unters. von 78 Butterproben ergab sich wie früher, dafs neuseeländische Butter einen sehr hohen Titer an flüchtigen Fettsäuren besitzt, nämlich 31,7—32,8. Butter, die aus der Milch mit dem niedrigsten Gehalt an Trockensubstanz bereitet war, hatte den niedrigsten Titer an flüchtigen Fettsäuren, nämlich 24,9. Die Milch, die in Milchwagen durch die Strafsen Londons zum Einzelverkauf gefahren wird, hatte während der zum Teil sechsstündigen Fahrt sich noch nicht merklich in Rahm und Magermilch gesondert, da der Gehalt an Trockensubstanz der zu Beginn der Fahrt entnommenen Proben sich nur unwesentlich von dem Gehalt des in den Gefäfsen nach Beendigung der Fahrt verbliebenen Restes unterscheidet. Beim Frieren der Milch findet keine Sonderung der Bestandteile statt, da das Verhältnis derselben im Eis und in dem nicht gefrorenen Teil angenähert dasselbe ist. Die nach den Methoden von ADAMS und von WERNER SCHMID (**91**. II. 777) ausgeführten Bestimmungen des Fettgehaltes ergaben vollkommene Übereinstimmung beider. Indessen macht die SCHMID'sche Methode bei gleichzeitiger Ausführung mehrerer Analysen mehr Arbeit, als die von ADAMS, und in bezug auf die Geschwindigkeit einer Einzelbestimmung wird sie durch die Methode von LEFFMANN und BEAM (**92**. I. 967; II. 635) übertroffen. Zur Bestimmung der Trockensubstanz wendet der Vf. die (S. 138) beschriebene Modifikation der Methode von BABCOCK an; die Resultate sind etwas höher, als die der gewöhnlichen Methode. Da dieselben eine nähere Übereinstimmung des daraus und aus D. berechneten Fettgehaltes mit dem gefundenen geben, u. da sie mit den Resultaten der Einzelbestimmungen von Fett, Milchzucker, Proteïden und Asche in gutem Einklang stehen, so scheint die Methode genauer zu sein, als die übliche. Die Anwendung von einer Lsg. von Kali in Glycerin statt einer alkoh. Kalilsg. für die Verseifung giebt einen etwas höheren Titer für die flüchtigen Fettsäuren, und dies war vorauszusehen, da die Bildung von Buttersäureester bei der Anwendung von Glycerin statt A. ausgeschlossen ist. — Die Mehrzahl der Fettbestimmungen erfolgte indirekt durch Berechnung aus D. u. Trockensubstanz nach des Vfs. Formel. (Anl. **18**. 50—58. März.) BODLÄNDER.

F. J. Herz, *Etwas über Kuhpocken.* Vf. berichtet über eine *Mischmilch* mit normalem Fettgehalt, aber sehr geringer D. Unter den Kühen befand sich eine, welche ein krankes Euter hatte; die tierärztliche Unters. ergab, dafs die Kuh die Pocken gehabt hatte. Der Geschmack dieser Milch war unangenehm; auf ihrer Oberfläche sammelte sich eine reichliche Rahmschicht mit gelbrötlichen Tröpfchen an. Unter dem Mikroskop zeigten sich kolostrumartige Körperchen bis zu 4 μ. Durchmesser u. in Entartung begriffene Zellengebilde. Die Rk. war amphoter. In der Milchgärprobe war die Milch käsig geronnen, das Käschen in die Höhe gedrängt, durchlocht und die ausgeschiedene Molke voll von Gasblasen. Selbst nach 5 Wochen zeigte die Milch derselben Kuh noch keine normale Beschaffenheit; besonders auffallend war ihre stark alkal. Rk. und ihr abnormales Verhalten beim Gerinnen, bezw. bei der Labgärprobe.

Nachstehend ist die Analyse der Mischmilch der Herde und die Einzelmilch der an den Pocken erkrankt gewesenen Kuh verzeichnet.

	Mischmilch		Einzelmilch der erkrankten Kuh		
	A.	B.	am 2/6. 92.	15/6. 92.	12/7. 92.
D. bei 15°	28,3	29,3	26,5	27,0	21,5
D. des freiwillig geronnenen Serums	26,0	26,9	24,5	23,5	20,9
D. der Trockenmasse der Milch	1,2971	1,3228	1,2405	1,2859	1,2073
Acidität d. Milch ($^1/_4$ Normal-Alkali in 100 ccm)	—	—	5,3	6,6	4,1
Acidität d. eben geronn. Serums	22,9	23,0	26,2	—	22,8
Fettgehalt der Milch	3,90	3,40	5,36	4,015	5,54
Trockenmasse der Milch	12,01	11,655	13,31	11,82	12,25
„ d. fettfreien Milch	8,11	8,26	7,95	7,809	6,716
„ des Serums	—	—	5,375	—	4,628
Asche in der Milch	—	—	0,724	0,717	0,802
„ im Serum	—	—	0,831	0,781	0,873
Phosphorsäure in der Milch	—	—	0,195	0,174	0,152
„ im Serum	—	—	0,163	—	0,125

(MZ. **22**. 55—56. Milchw. Unters.-Anst. Memmingen.) PROSKAUER.

K. Flaack, *Zur Milchsterilisierung.* Der naturgemäfseste und am besten bewährte Ersatz für die Muttermilch bleibt unter allen empfohlenen Mitteln die Kuhmilch, wenn selbige frei ist von allen Krankheitskeimen. Das Sterilisierungsverfahren von NEUHAUSS, GRONWALD und OEHLMANN liefert nach PETRI und MAASSEN (**91**. I. 1082) zwar keimfreie Milch; ob dieselbe aber auch brauchbare Kindermilch ist, darüber liegen keine Äufserungen der genannten Vff. vor. Zudem ist die Anschaffung des Apparates eine ungemein kostspielige, abgesehen davon, dafs es noch eine ganze Reihe anderer Apparate giebt, welche das Gleiche leisten. Vf. hat selbst einen Sterilisierungsapparat für 750 Flaschen konstruiert, in dem man auch Milch in gröfseren Kannen sterilisieren kann; der Dampfverbrauch ist ein sehr geringer und daher der Betrieb ein billiger. Die hierin sterilisierte Milch ist fast gar nicht gebräunt, sie besitzt einen kaum merklichen Kochgeschmack, ihre Haltbarkeit ist eine sehr grofse, die Bildung von Butterklümpchen wird vermieden, und der abgeschiedene Rahm läfst sich selbst nach monatelangem Lagern leicht verteilen. Die Milch wurde von BLASIUS und BECKURTS in Braunschweig vor u. nach ihrer Sterilisierung auf chem. Zus. und Bakteriengehalt hin untersucht; die Resultate sind in mehreren Tabellen mitgeteilt.

Die Flaschen verschliefst Vf. mit dem sogen. FRITSCHNER'schen Verschlufs. Die Sterilisierung erfolgt in strömendem Dampf, das Schliefsen der Flaschen vor der Hauptsterilisation. Die Behandlung der Milch vor, während und nach dem Sterilisieren teilt Vf. „aus bekannten Gründen" nicht näher mit. (MZ. **22**. 119—22. 140 bis 143. Braunschweig.) PROSKAUER.

Ed. von Freudenreich u. **F. Schaffer**, *Über den Einfluſs des Luftabschlusses auf die Reifung des Emmenthaler Käses.* Um die Frage zu entscheiden, ob bei der Reifung des Emmenthaler Käses dieser Vorgang gleichmäfsig in allen Teilen des Inneren der Käsemasse vor sich geht, oder ob er mehr, wie es ADAMETZ für den Weichkäse annimmt (**89**. I. 800), an der Oberfläche beginnt u. von da an allmählich in das Innere fortschreitet, wurde die Reifung unter Abschluſs der Luft geprüft. Der anfangs von den Vff. nach ADAMETZ ausgeführte Vers., die Käse in Paraffin zur Reifung zu bringen, führte insofern zu keinem Resultate, als der Luftabschluſs kein vollständiger war. Es wurden daher zwei andere Versuchsreihen angesetzt; in der einen befand sich der Versuchskäse unter Quecksilber, in der anderen in einer M. von Paraffin u. Vaseline. Die bakteriologische Unters. der gereiften Käse bot nichts

Anormales. Es befanden sich darin meist Milchsäurebakterien. Der unter Paraffinverschluſs (ohne vorherige Salzwasserbehandlung) gehaltene Käse war ziemlich stark gebläht und mit groſsen Löchern versehen; unter dem Paraffin hatte sich an einer Stelle eine Pilzvegetation eingestellt. Der Geschmack war etwas bitterlich, aber gereift. Der zweite Käse unter Quecksilberverschluſs war auch gebläht, sehr weich, bitter, aber gereift. Der dritte, zuerst in Salzwasser gelegte Käse, der unter Paraffin lag, war nicht gebläht, schmeckte wie etwas junger Käse u. nicht bitter. Die Blähung hing von der anfangs eingehaltenen Temperatur ab. In chem. Beziehung enthielt:

	Unter Paraffinverschluſs gehaltener Käse	Unter Hg-Verschluſs	Unter Paraffinverschluſs und vorher gesalzen
Wasser	40,89%	41,55%	43,38%
Eiweiſszersetzungsprodd.	4,8 „	4,70 „	3,19 „
Asche	2,85 „	2,85 „	4,20 „
Fett	—	25,93 „	25,71 „
Eiweiſs	—	24,97 „	23,92 „

Vff. schlieſsen aus den Zahlen, daſs die Reifung ein in der ganzen Masse des Käses gleichzeitig auftretender Prozeſs sei und nicht etwa bloſs von der Wirkung der Enzyme, welche von den auf der Oberfläche sich vermehrenden Bakterien gebildet werden, herrühre. (SchwW. **31**. 78—81.) PROSKAUER.

Ed. Späth, *Über Schweinefett.* Analysen verschiedener Sorten Schweinefett, des Rückenspecks, des Nierenfettes und des Darmfettes ergaben, daſs dieselben in ihrer Zus. ziemlich von einander abweichen, daſs aber andererseits auch die einzelnen Fette, verschiedenen Tieren entnommen, keine einigermaſsen konstante Zahlenwerte ergeben. Von den Analysenresultaten seien hier einige u. das Mittel aus sämtlichen vom Vf. erhaltenen Werten wiedergegeben:

Bezeichnung.		D. bei 100° (W. 15° = 1).	F. des Fettes.	F. der Fettss.	Jodzahl des Fettes.	Jodzahl der Fettes.	Freie S. in ccm Norm. alk. f. 100 g Fett.	Freie S. auf Öls. ber.
Von einem 2 Jahre alten Schweine	Rückenspeck	0,8610	34°	41°	63,25	64,40	0,60	0,169
	Nierenfett	0,8608	39	42	61,15	63,05	0,45	0,141
	Darmfett	0.8601	36	41,5	62,90	64,40	0,75	0,211
Von einem 10 Mon. alten Schweine.	Rückenspeck	0,8610	33,5	39,5	60,95	62,35	0,50	0,141
	Nierenfett	0,8587	47,5	44	46,60	47,20	0,55	0,155
	Darmfett	0,8586	47	43,5	47,60	48,20	1,05	0,296
Mittel aus den Resultaten.	Rückenspeck	0,8607	33,8	40	60,58	61,90	0,54	0,152
	Nierenfett	0,8590	43,2	43,2	52,60	54,20	0,58	0,163
	Darmfett	0,8588	44,5	42,9	53,10	54,40	1,28	0,360

Es ergiebt sich daraus, daſs ein Fett, dessen Jodzahl 63 ist oder unter 49 liegt, nicht unter allen Umständen beanstandet werden kann. Über die Ursache der Schwankungen in der Zus. der einzelnen Fettsorten äuſsert Vf. die Vermutung, daſs dieselbe vielleicht in dem verschiedenen Alter der Schweine, in der Verschiedenheit von Race und Fütterung zu suchen sei. (ZAng. **93**. 133—36. Kgl. Unters.-Anstalt Erlangen.) MUHLERT.

Th. Arnst und **F. Hart**, *Zusammensetzung einiger Gewürze.* Vf. veröffentlicht Analysen einer Reihe von Gewürzen, von denen in folgender Tabelle einige herausgegriffen sein mögen. Zu bemerken ist dazu, daſs die Kapern in Essig eingemachte waren.

Name	Wasserhaltig								
	Wasser	Protein	Fett	Äther. Öl	Zucker	Stärke	Sonstige N-freie Extr.-St.	Holzfaser	Asche
Spanisches Süfsholz . .	8,82	12,92	3,71	—	9,57	31,33	11,59	17,66	4,40
Russisches Süfsholz . .	8,68	9,25	3,06	—	16,39	20,73	17,74	18,80	5,35
Ingwer aus Bengalen .	10,92	8,34	3,53	1,24	Spur	45,70	14,66	8,88	6,73
Curcuma (Bengalen) .	15,82	7,96	7,02	3,04	1,52	31,27	18,68	7,15	7,54
Cardamomen | Früchte	12,25	12,96	2,5	2,85	0,45	40,53	7,15	14,37	7,39
aus Ceylon | Schalen	9,15	10,12	3,07	0,07	0,84	18,66	16,89	28,67	12,53
Coriander	11,31	12,03	19,17	0,23	1,92	10,53	13,30	26,23	5,28
Anis (Russisch) . . .	12,75	18,09	9,95	0,78	5,50	5,40	25,01	12,10	10,42
Kümmel (holländisch) .	15,87	20,25	8,81	3,78	4,10	4,53	18,47	17,73	6,46
Fenchel	17,19	16,28	8,86	2,89	4,71	14,33	13,40	13,74	8,60
Safran	15,90	12,57	4,69	0,81	11,99	45,31	45,31	4,88	4,05
Kapern	86,40	3,96	0,53	—	6,52	6,52	6,52	1,47	1,12

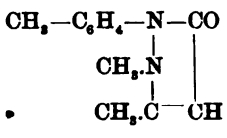
(ZAng. 1893. 136; Vers.-Stat. Münster.) MUHLERT.

Pharmazeutische Chemie.

Léo Vignon, *Absorbierende Wirkung der Baumwolle auf Sublimatlösung.* Vf. zeigt, dafs Baumwolle aus verd. Sublimatlösungen Quecksilber aufnimmt. Es scheint eine Zers. nach der Gleichung $HgCl_2 + H_2O = HgO + 2HCl$ einzutreten, wobei sich die Baumwolle auf Grund ihrer schwach sauren Eigenschaften mit dem Quecksilberoxyd verbindet. (Cr. **116**. 517—19. [6/3.].) SACHSSE.

Hermann Thoms, *Ein Beitrag zu unserer Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung.* Vf. hatte bereits dargethan (**92**. I. 223), dafs die Einführung der Amidogruppe in ein synthetisch dargestelltes Arzneimittel, u. dieser analog auch diejenige anderer Gruppen, die physiolog. Wirkung desselben beeinflussen. Vf. sucht, in vorliegender Abhandlung die Art des therapeutischen Effektes beim Antipyrin darzulegen, sobald in den Benzolkern in Parastellung zum Pyrazolonring eine Oxalkyl- oder Alkylgruppe eingeführt wird. Eine solche Verb. ist die von ALTSCHUL (**92**. II. 321) hergestellte p-Äthoxyverb., das *p-Antipyrin*, F. 91°, und das *Tolypyrin*. Beide wurden von P. GUTTMANN auf ihre therapeutischen Wirkungen untersucht. Diese Verss. ergaben, dafs durch Einführung der Äthoxygruppe in den Benzolkern in Parastellung zum Pyrazolonring nicht eine abgeschwächte Wirkung des Antipyrins erzielt wird, sondern dafs im Gegenteil ein so stark wirkender Körper entstand, dafs seine Verwendung im Arzneischatz aussichtslos erscheint. Ganz abweichend verhielt sich das Tolypyrin. Die in dem Benzolkern in Parastellung zum Pyrazolonring enthaltene CH_3-Gruppe hatte keinen schädigenden Einfluſs auf den Organismus, sondern selbst grofse Gaben des Tolypyrins zeigten sich ganz frei von Nebenwirkungen. Dasselbe zeigte sich völlig gleichwertig dem Antipyrin; man kann in einigen Fällen mit 4 g des ersteren dasselbe erreichen, wie mit 6 g des letzteren. Es scheint, als ob die schädlichen Nebenwirkungen des Tolypyrins dadurch ausgeschlossen werden, dafs die Verb. wl. ist und daher vom Organismus langsamer absorbiert wird. Eine Abänderung der Wirkung bestimmter Arzneikörper wird also nicht immer durch Einführung gewisser Gruppen allein bedingt, sondern es kommen hierfür auch abgeänderte Löslichkeitsverhältnisse in Betracht u. damit in Zusammenhang die Resorption durch den Organismus und die Art der Spaltung der Verb. durch denselben. (PCH. **34**. 145—47. 16/3. Berlin.) PROSKAUER.

J. D. Riedel, *Tolysal.* Veranlafst durch eine Arbeit von HENNIG (DMW. Nr. 8) über Tolysal, in welcher dieses Präparat als salicylsaures Tolysalyl, statt Tolypyrin angesehen wird, entwickelt Vf. den Grund für die von ihm gewählten Namen. Die dem Tolysal zu Grunde liegende Base ist das p-Tolyldimethylpyrazolon:



das, analog wie Antipyrin, Tolypyrin genannt wurde, da darin die Gruppe C_6H_4. CH_3 vorhanden ist. Dagegen ist aus dem p-Tolyldimethylpyrazolonsalicylat die Abkürzung Tolysal entstanden. (ApZ. **8**. 113. [4/3.] Berlin.) PROSKAUER.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Phenacetin und Sulfonal.* Das Phenacetin „Riedel" entsprach bei seiner Prüfung nicht nur den Anforderungen der Pharmakopöe, sondern auch den schärfsten anderweitigen Prüfungen. Die Krystalle gaben in ca. 80 Tln. sd. W. oder in 2 Tln. sd. A. völlig neutrale geruchlose Lsgg., aus denen nach dem Erkalten das Phenacetin charakteristisch wieder herauskrystallisierte; es schm. bei 135° C. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist farblos; die Substanz selbst hinterliefs beim Verbrennen auf Platinblech keinen Rückstand. Beim Kochen mit konz. HCl trat der Essigestergeruch auf. Dafs sich dabei p-Amidophenetol abgespalten hatte, konnte durch die Chromsäurereaktion (Rubinfärbung) u. durch den Zusatz von Carbolsäure und $CaCl_2$-Lsg. (Rotfärbung) erkannt werden. Freies Acetanilid war durch Bromwasser im Phenacetin nicht nachzuweisen. Auch Oxydationsprodukte des p-Amidophenetols, welche der Acetylierung hätten entgangen sein können, liefsen sich durch Zusammenschmelzen mit Chloralhydrat infolge des Ausbleibens der violetten Färbung im Präparate nicht auffinden.

Das untersuchte Sulfonal „Riedel" F. 125° begann bei 300° C. zu destillieren, verbrannte unter Entwicklung von SO_2 ohne Rückstand und löst sich in ca. 15 Tln. sd. W.; die Lsg. hatte neutrale Rk. Eine h. 20%ige Lsg. gab mit Ba- und Silbernitrat keinen Nd. In konz. Mineralsäuren l. sich das Sulfonal farblos auf; auch trat beim Kochen dieser Lsgg. eine Schwärzung und Abscheidung von S ein. Permanganatlösung wurde durch das Sulfonal nicht entfärbt. Hieraus geht die Reinheit des Sulfonals „Riedel" hervor. (ApZ. **8**. 113.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Backhaus, *Lindström-Butyrometer.* Dieses Butyrometer ist eine Art LAVAL'sches Laktokrit, das die Manipulationen vereinfachen und gestatten soll, eine grofse Anzahl (80) Milchproben auf einmal zu untersuchen. Die Prüfungen hat J. NEUMANN angestellt, indem die Milch nach Vorschrift zuerst mit der zum Apparat gelieferten S. gekocht u. dann zentrifugiert wurde. Zu gleicher Zeit wurden andere Säuregemische, wie Milchsäure und Schwefelsäure oder Essigsäure und Schwefelsäure mit geprüft. Als Kontrollbestimmung wurde jedesmal die Fettbestimmung mit dem Laktokrit u. nach dem ADAMS'schen Verf. ausgeführt.

Das Butyrometer lieferte bei Anwendung der von der Fabrik gelieferten Butyrometersäuren Zahlen, welche von der Gewichtsanalyse bis 0,15% abwichen. Wendet man 8% schwefelsäurehaltige, chem. reine Milchsäure an, so zeigen die für die Vollmilch gefundenen Ergebnisse Übereinstimmung bis auf 0,10%. Das günstigte Resultat zeigte das Butyrometer, wenn als Lösungsmittel für die Proteïnstoffe der Milch ein Gemisch von Milchsäure, Essigsäure und Schwefelsäure (von 100 : 100 : 15, bezw. 200 : 100 : 25) angewandt worden war. (MZ. **22**. 85—89. Göttingen.) PROSKAUER.

John Pattinson und **H. S. Pattinson**, *Über die Bestimmung von Arsen und Phosphor in Eisenerzen etc.* Die Ggw. von Arsen in manchen Eisen- und Manganerzen verursacht Fehler in der Phosphorsäurebestimmung, wenn man nicht vorher das Arsen entfernt. Zu diesem Zwecke reduziert man die schwach salzsaure Lsg. durch *Thiosulfat* in geringem Überschuſs, verjagt die SO_2 durch Kochen, wobei das Volum der Fl. nicht gröſser oder kleiner als 50—60 ccm sein darf, kühlt ab u. setzt 5 ccm HCl und etwas pulverförmiges, reines *Schwefelzink* hinzu. Hierdurch wird das Arsenik als Trisulfid gefällt und kann schnell abfiltriert werden; Kupfer wird mit gefällt, Blei bleibt in Lsg. Man filtriert ab und wäscht, wenn Blei zugegen ist, mit 5%ig. HCl, sonst dreimal mit h. W. Aus dem Filtrat verjagt man den H_2S durch Kochen, verd. mit k. W. auf 200—250 ccm, fügt so viel Eisenchlorid hinzu, daſs genug Fe_2O_3 vorhanden ist, um die gesamte Phosphorsäure zu binden, u. fällt das Eisenphosphat durch gefälltes *Calciumcarbonat* aus. Würde man mit NH_3 das Eisen und die Phosphorsäure ausfällen, so würde viel S ausfallen, der von der Zers. von Pentathionsäure herrührt. Der durch Calciumcarbonat hervorgerufene Nd. läſst sich besser filtrieren und auswaschen, als der bei Ausfällung durch Ammoniumacetat erhaltene. Der Nd. l. sich leicht in HNO_3, und in der Lsg. wird die Phosphorsäure nach dem Molybdatverfahren bestimmt. Man kann auch den durch Zinksulfid hervorgerufenen Nd. von Arsentrisulfid zur Arsenbestimmung benutzen. Das durch Kontrollanalysen belegte Verf. gestattet, eine Phosphorbestimmung in $1^1/_2$—$1^3/_4$ Stdn. auszuführen. (JSI. **12**. 119—21. Newcastle Section. [26/1.*].) BODLÄNDER.

Alfred Smetham, *Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten.* Die Ggw. von Sesquioxyden in Mineralphosphaten bewirkt, daſs die durch die Herstellung von Superphosphaten disponibel gewordene Phosphorsäure allmählich zurückgeht, und deshalb werden Mineralphosphate in England nicht nach dem Gesamtgehalt an Phosphorsäure bezahlt, sondern es werden von der 3% übersteigenden Menge an Sesquioxyden für jedes Prozent 2% von der Phosphorsäure abgezogen. Aus diesem Grunde ist eine genaue Bestimmung von Eisenoxyd u. Thonerde erforderlich. Die konventionelle Methode, nach welcher die Sesquioxyde nebst einer entsprechenden Menge Phosphorsäure aus essigsaurer Lsg. durch *Ammoniumacetat* gefällt, gewogen und als Orthophosphate berechnet werden, ist fehlerhaft, weil Aluminiumphosphat in viel Essigsäure etwas l. ist, weil die Oxyde nicht als reine Orthophosphate fallen, und weil die Ndd. zuweilen Kalk enthalten. Der Vf. fällt deshalb aus der SiO_2-freien und mit HCl nur eben angesäuerten Lsg., in der das Eisen als Oxyd enthalten sein muſs, mit Ammoniumacetat, wäscht mit k., darauf mit h. W., glüht und wägt. Der Nd., welcher wechselnde Mengen Kalk enthält, wird in HCl gelöst, die Lsg. mit Citronensäure und Ammoniumoxalat versetzt, mit NH_3 neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert. Das Calciumoxalat wird abfiltriert und als CaO gewogen, das Filtrat wird mit NH_3 u. Magnesiamixtur versetzt u. die P_2O_5 durch Wägung des geglühten Nd. bestimmt, aus dem Filtrat hiervon wird durch Schwefelammonium das Eisen als FeS gefällt, durch Glühen in Fe_2O_3 übergeführt und als solches gewogen. Die Summe von $CaO + P_2O_5 + Fe_2O_3$ von dem Gewicht des Ammoniumacetatniederschlages abgezogen, ergiebt die Menge der Thonerde. Die nach dieser Methode ausgeführten Analysen ergaben gute Resultate, u. sie stimmten auch sehr gut mit den Analysen überein, die nach der von SHEPHERD (**91**. II. 86) vorgeschlagenen Modifikation der Methode von GLASER (**90**. I. 296) ausgeführt wurden. Auch hierbei muſs in dem Nd. von P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3 nach dem Glühen die Phosphorsäure und das Eisenoxyd bestimmt und aus der Differenz die Thonerde ermittelt werden. Diese Bestimmung der einzelnen Bestandteile erfolgt nach der oben beschriebenen Methode; ist Magnesia dem Nd. beigemengt, so wird sie nachgewiesen, wenn man die mit Citronensäure und NH_3 versetzte Lsg. vor dem Zusatz der Magnesiamixtur umrührt und einige Zeit in der Kälte stehen läſst. — Die von

WYATT angegebene Methode, nach welcher die Sesquioxyde aus essigsaurer Lsg. gefällt, wieder gelöst und nochmals aus essigsaurer Lsg. gefällt werden, führt zu Verlusten an Al_2O_3. (JSI. **12**. 112—16. Liverpool. Section. [11/1.*].) BODLÄNDER.

R. Warington, *Über den Nachweis u. die Bestimmung von Blei in Weinsäure und Citronensäure.* Die im Handel vorkommenden Sorten der beiden Säuren enthalten sämtlich geringe Beimengungen von Blei, die davon herrühren, daſs die Lsgg. der Säuren in bleiernen Gefäſsen zur Krystallisation eingedampft werden. Die in den Pharmakopöen verschiedener Länder vorgeschriebenen Methoden zum Nachweis des Bleies sind nicht ausreichend, da unter bestimmten Bedingungen Blei dem Nachweis entgehen kann. Leitet man H_2S in sehr konz. Lsgg. der Säuren, so entsteht bei kleinen Mengen bis zu 0,0072% Blei keine Schwärzung. Auch bildet sich zuweilen in Weinsäurelsgg. durch das Einleiten von Schwefelwasserstoff eine wahrscheinlich schwefelhaltige Substanz von knoblauchartigem Geruche, die den Nachweis des Bleies verhindert. Besser als H_2S-Gas wirkt H_2S-Wasser. Die in dem deutschen Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung in schwach saurer Lsg. verhindert im Fall der Weinsäure nicht Dunkelfärbung durch einen Eisengehalt.

Am besten ist es, in ammoniakalischen Lsgg. der Säuren mit Schwefelammonium zu prüfen. Man kann dann eine konzentriertere Lsg. anwenden und auch geringe Spuren, 0,0001% der Säure, von Blei nachweisen. Ist Eisen oder Kupfer zugegen, so fügt man etwas Cyankalium hinzu und kocht; Schwefelammonium bewirkt dann keine Schwärzung, sobald kein Blei zugegen ist. Für die quantitative Bestimmung des Bleies eignen sich kolorimetrische Methoden am besten. Man fügt entweder Glycerin zur sauren Lsg. der Säuren und darauf Schwefelwasserstoffwasser oder man prüft noch besser mit Schwefelammonium in ammoniakal. Lsg. Zur Vergleichung stellt man sich bleifreie Lsgg. der zu untersuchenden Säuren her und prüft, welcher Zusatz von Bleinitrat erforderlich ist, um in ihnen, nachdem sie ammoniakalisch gemacht und mit Schwefelammon versetzt sind, dieselbe Färbung hervorzurufen. Vorversuche müssen ergeben, in welcher Verdünnung die zu untersuchenden Säurelsgg. anzuwenden sind, damit die Farbentöne gut vergleichbar sind. Eine Unters. von Weinsäure deutscher Herkunft ergab, daſs in ihr 0,0020—0,0087% Blei enthalten sind. In Citronensäure deutscher oder französischer Herkunft waren 0,0006—0,0029% Blei enthalten. Als Grenze für den Bleigehalt schlägt der Vf. 5 Teile in 1 Million Teile der Säure vor.

Bei der Prüfung von Weinsäurelsgg. in W. in Gegenwart oder Abwesenheit von Glycerin mit H_2S-Wasser, ergab sich die merkwürdige Erscheinung, daſs unterhalb einer gewissen Grenze des Bleigehaltes bis zu 0,0012% nur eine schwache Graufärbung auftritt, die sich nicht verändert, wenn sich die Bleimengen bis zu dieser Grenze verändern; wird der Bleigehalt von 0,0012 auch nur bis auf 0,0016% erhöht, so nimmt der dunklere Farbenton mit der Menge des Bleies zu. (JSI. **12**. 97—104. London Sectin. [6/2.*].) BODLÄNDER.

J. Stern, *Über einzelne Reaktionen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.* I. *Die Reaktionen des Nelkenöls und Pimentöls.* Die Rkk. beider Öle sind nach Vf. identisch:

	Pimentöl:	*Nelkenöl*:
Ä.-Bromlsg.:	anfangs farblos, dann hellgrün,	anfangs farblos, dann hellgrün bis bräunlich.
Alkoh. HCl:	bräunlich,	bräunlich.
Reine H_2SO_4:	rot, mit violettem Schimmer,	rot.
FRÖHDE's Reagens:	dunkelblut-, dann kirschrot.	
6 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. Fe_2Cl_6-Lsg. (1 : 20)	rotbraun bis blutrot und dann kirschrot.	

Rauchende HNO_3: rotbraun unter Zischen.

Pikrins.: wird gelöst.

5 Tropfen Öl mit 10 ccm Kalkwasser geschüttelt: geben eine flockige, z. T. an den Wänden des Gefäfses haftende Ausscheidung.

2 Tropfen Öl in 4 ccm Weingeist und 1 Tropfen Fe_2Cl_6: geben eine grüne, dann blaue, in rot und gelb übergehende Färbung.

Für die Entscheidung, welches von beiden Ölen vorliegt, ist nur der Geruch mafsgebend.

II. *Über die Reaktion des Strychninnitrats mit Salzsäure.* Die rote Färbung, welche bei dieser Rk. eintritt, entsteht auch beim Erhitzen von Rohrzucker mit Salzsäure. Es kann daher dieselbe in der forensischen Analyse aus naheliegenden Gründen nicht zum Nachweis des Strychnins dienen. (ZAng. 1893. 136—38. Lab. Bein. Berlin.) Muhlert.

W. H. Ellis, *Offizielle Milchanalyse in Canada.* Bei der Bestimmung des Fettgehaltes der Milch wurden um 0,2% höhere Zahlen erhalten, als die Milch auf fettfreiem Papier in einem Wasserbade getrocknet und dann im Soxhlet'schen Apparat extrahiert wurde, als bei Anwendung von Asbest zur Verteilung der Milch. Der Vf. konstruierte einen besonderen Trockenschrank, in welchem die Milch auf Asbest in einer Atmosphäre von Luft, Wasserstoff oder Leuchtgas getrocknet wurde. Der Fettgehalt betrug beim Trocknen in Luft 3,374%, beim Trocknen in Leuchtgas oder Wasserstoff 3,536%, war also in letzterem Falle um 0,162% gröfser; die Trockensubstanz war beim Trocknen in Luft um 0,219% gröfser, als beim Trocknen in Wasserstoff. Das feste Nichtfett nimmt also beim Trocknen in Luft um 4,3% seines Gewichtes zu, das Fett nimmt um 4,5% ab, wahrscheinlich indem ein Teil des Fettes in Gasolin unl. wird. (JAm. **14**. 363—68.) Bodländer.

Patente.

K. Trobach, Pankow, und **R. Huppertsberg**, Berlin, *Darstellung von Asphaltsteinmasse.* Fein zerkleinerter Asphalt oder ähnliche bituminöse Stoffe werden in kaltem Zustande mit einem mineralischen Bindemittel, wie Cement, Gips, gebrannter Dolomit, Magnesit, Magnesiumoxychlorid oder dgl. und W., eventuell unter Zusatz von Sand oder Quarzpulver vermischt. Die durch das Abbinden des Mörtels erzeugte Wärme soll das Bitumen zum Schmelzen bringen und somit die seitherige durch Heizung hervorgebrachte Verschmelzung von steinigen Asphaltmassen, wie sie z. B. bei Legung des geräuschlosen Asphaltpflasters in Anwendnng gebracht wird, ersetzen. In manchen Fällen empfiehlt es sich, die feste Steinmasse nachträglich noch zu erhitzen (durch geheizte Walzen, Stempeln etc.) (Pbl. **14**. 93. DRP. 65 847. 31/12. 90.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von primären Disazo- und Tetrazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure.* Gewisse Amidonaphtolsulfosäuren besitzen die Fähigkeit, sich mit Diazoverbb. zu zwei unter sich verschiedenen Farbstoffreihen zu verbinden, je nachdem man in saurer oder alkal. Lsg. kombiniert. Läfst man nun nach einander zwei gleiche oder verschiedene Diazoverbb. abwechselnd in saurer und in alkal. Fl. einwirken, so entstehen Diazofarbstoffe für Wolle, welche sich durch ihre dunkelblauen bis dunkelgrünen Töne, sowie durch ihre Echtheit auszeichnen; sie lassen sich auch auf chromgebeizter Wolle fixieren. Als geeignetstes Ausgangsmaterial hat sich zunächst die (1,3,6,8)-Amidonaphtoldisulfosäure H erwiesen. Man kombiniert dieselbe zunächst mit 1 Mol. p- oder m-Diazonitrobenzol oder mit Diazoazobenzol in essigsaurer Lsg., versetzt mit Sodalsg. und giebt ein weiteres Mol. irgend einer beliebigen Diazoverb. hinzu. (Pbl. **14**. 30. DRP. 65 651. 28/2. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 28. März 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. **Nr. 16.** **19. April.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred E. Tutton, *Der Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht der in den Krystallen einer isomorphen Reihe enthaltenen Metalle und den Winkeln.* Es wurden die Krystalle von 22 Salzen der Reihe der monoklinen Doppelsulfate $R_2M(SO_4)_2.6H_2O$, worin R Kalium, Rubidium, Cäsium, M Magnesium, Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und Kadmium bedeuten, krystallographisch untersucht. Mindestens 10 Krystalle jedes Salzes wurden gemessen, und die Reinheit jedes Salzes analytisch festgestellt. Durch die grofse Anzahl von Messungen wurden alle zufälligen Fehler ausgeglichen, u. bei den geringen Unterschieden der einzelnen Salze war ein solches Verf. geboten. Die Messungen werden in der Originalarbeit ausführlich mitgeteilt.

Der Vf. zieht folgende Schlüsse aus seinen Unterss. Die Cs-haltigen Salze geben die besten Krystalle, die K-haltigen die schlechtesten, die Rb-haltigen stehen mitten inne. Im Habitus traten ziemlich grofse Unterschiede auf. und auch hierbei nehmen die Rb-Salze Zwischenstellung zwischen den K- und Cs-Salzen ein. Der Axenwinkel β wächst bei Wachstum des Atomgewichtes des Alkalimetalles und ist bei den Rb-Salzen nahezu das Mittel der Winkel der entsprechenden Cs- und K-Salze. Der Unterschied zwischen β des K-Salzes und β des Rb-Salzes, sowie zwischen β des letzteren und des Cs-Salzes beträgt meist über 1°. Die Gröfsen aller Winkel eines Rubidiumsalzes liegen zwischen den entsprechenden der K- und Cs-Salze, die Unterschiede sind aber nur in der Zone der Orthoaxe proportional dem Zuwachs des Atomgewichtes; in der Prismenzone wächst der Winkel beim Übergang von K zu Rb mehr, als beim Übergang von Rb zu Cs. Die bisherigen Feststellungen beziehen sich nur auf den Einfluſs der Alkalimetalle. Derselbe ist weit gröfser, als der der zweiwertigen Metalle, da ein Ersatz eines von diesen durch ein anderes die Winkel nur unerheblich ändert. Die Axenverhältnisse geben kein deutliches Bild des Einflusses der Alkalimetalle, da erhebliche Unterschiede in den Winkeln der einzelnen Salze sich bei der Berechnung der Axenverhältnisse meist kompensieren. Im allgemeinen ergiebt sich aber auch bei den Axenverhältnissen, daſs bei beträchtlichen Unterschieden zwischen K- und Cs-Salzen die Rb-Salze dazwischenliegende Werte haben. Die optischen Eigenschaften der Krystalle sollen später beschrieben werden.

In der Diskussion macht Miers darauf aufmerksam, daſs in anderen isomorphen Reihen ein Zusammenhang zwischen Atomgewicht und geometrischen Konstanten nicht erkennbar ist. So liegen die Sr-Salze nicht zwischen den Ba- und Ca-Salzen bei den Bromaten, Sulfaten und Carbonaten, und bei den Platonitriten u. Platojodonitriten haben die Rb-Salze nicht immer Mittelwerte zwischen den K- u. Cs-Salzen. (LChS. [2/2.*]; ChN. **67**. 105—6. 3/3.; JCh. **63**. 337—434.) Bodländer.

T. E. Thorpe, *Bestimmung der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten.* (JCh. **63**. 262—73. — C. **93**. I. 508.) Arendt.

T. E. Thorpe und **L. M. Jones**, *Bestimmung der Wärmeausdehnung und der spezifischen Volume gewisser Paraffine und Paraffinderivate.* (JCh. **63**. 273—92. — C. **93**. I. 508.) Arendt.

Victor Meyer, *Über die Explosionstemperatur von Gasgemischen.* Vf. beabsichtigt aufzuklären, weshalb er mit FREYER (**92**. I. 660) bei strömenden und bei ruhenden Gasen im Gegensatz zu MITSCHERLICH (S. 553) verschiedene Entzündungspunkte fand. — *Propan* ist erheblich leichter entzündlich als Methan und Äthan. — *Chlorknallgas* explodiert sehr unregelmäfsig, Explosion kann schon im sd. Anilin erfolgen, häufig erfolgt sie in sd. Dimethylanilin. Die Beschaffenheit der Gefäfswände und minimale Beimengungen sind jedenfalls von Einfluſs. (B. **26**. 428—29. 13/3. [17/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. J. Wakeman, *Das Verhalten einiger Elektrolyte in nicht homogenem Lösungsmittel.* Um die Dissociationskoeffizienten in Gemischen von A. u. W. (also in einem homogenen Lösungsmittel! D. Ref) bestimmen zu können, muſsten die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bekannt sein; letzteres ermöglichte sich durch Zuhilfenahme einer Beobachtung von LENZ (Akad. St. Petersb. 1882), wonach die Überführungszahl von Jodkalium (0,51) weder durch Konzentrationsänderungen, noch durch Zusatz von A. geändert wird. Durch Messung der Leitfähigkeit bei groſser Verdünnung berechnete Vf. aus dem Gesetz von KOHLRAUSCH folgende Werte:

Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen:

Prozente Alkohol	H	K	Na	Cl
50	101,8	23,9	20,1	24,7
40	128,1	27,6	21,9	28,4
30	156,4	32,4	24,6	33,6
20	197,3	39,3	29,1	40,7
10	242,7	49,7	36,7	51,3
H_2O	320,5	67,9	45,5	73,5

Die nach OSTWALD für eine Reihe alkohol. Lsgg. (10—50% A.) berechneten Dissociationskonstanten wiesen durchgehends eine Abnahme der Konstanten mit zunehmender Verd. auf; es scheint dem Vf., als ob bei Anwendung von Lösungsmittelgemischen ein neuer Faktor hinzutritt, der mit der Dissociation sich ändert u. so wirkt, „daſs sich der Dissociationsgrad bei jeder Verd. mehr verringert (soll vermutlich heiſsen „weniger stark vergröſsert". D. Ref.), als durch die entspr. Verdd. im W.", welch' letzterer Einfluſs bekanntlich die von der Theorie geforderten Beträge besitzt. Die Verringerung der Dissociation durch Zusatz von A. ist für die verschiedenen Säuren verschieden; ähnlich wie A. verhält sich auch Aceton.

Einige Verss. über die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker bei Ggw. von Säuren in wss. A. zeigten, daſs die Verhältnisse zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den Werten der molekularen Leitfähigkeit stark von einander abweichen; rein wss. und alkoh.-wss. Lsgg., die die gleiche Anzahl Wasserstoffionen enthalten, besitzen verschiedene Inversionsgeschwindigkeiten, u. zwar ist sie in letzteren erheblich kleiner. (ZP. **11**. 49—74. 27/1. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Ad. Blümcke, *Über die Isothermenflächen von Salzlösungen.* Vf. sucht, die Gleichgewichtszustände zwischen W. und einem Salzpaare, das Doppelsalz u. Mischkrystalle zu bilden im stande ist, durch ein räumliches Koordinatensystem klar zu machen. Erläuterungen an speziellen Beispielen fehlen; ein kurzer Auszug würde noch schwieriger verständlich sein, als die ganze Abhandlung. (ZP. 145—66. 24/2. Nürnberg.) NERNST.

R. Abegg, *Untersuchungen über Diffusion in wässerigen Salzlösungen.* Es wurde die Diffusionsgeschwindigkeit von Ammoniak und Essigsäure sowohl in reinem W., als auch in Normallsgg. verschiedener Salze nach der von ARRHENIUS (**92**. II.

642) modifizierten SCHEFFER'schen Methode gemessen und gleichzeitig die innere Reibung der benutzten Normallsgg. bestimmt. Die mit Essigsäure angestellten, ausführlich mitgeteilten Messungen waren fast sämtlich unbrauchbar, weil infolge sekundärer Erscheinungen Dichtigkeitsunterschiede erzeugt wurden, die zu Strömungen Veranlassung gaben. Zwischen den Änderungen, die einerseits die Diffusionsgeschwindigkeit des Ammoniaks, andererseits die Fluidität des W. durch Zusatz von Salzen erfährt, ist ein ungefährer Parallelismus vorhanden; im allgemeinen ist die der Fluidität die gröfsere. — Nebenbei konstatierte Vf. im Einklange mit älteren Beobachtungen, dafs der osmotische Druck in gemeinschaftlicher Lsg. befindlicher Substanzen bei gröfseren Konzentrationen häufig gröfser ist, als sich aus der Summe der Partialdrucke berechnet. (ZP. **11**. 248—64. 24/2. Stockholm.) NERNST.

H. C. Jones, *Zur Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen.* Die Arbeit enthält eine Mitteilung der bereits S. 458 referierten Resultate nebst einem eingehenden Vergleich mit denen PICKERING's (**92**. I. 876). Über die Sicherheit der Bestimmungen des Letzteren giebt folgende Tabelle Aufschlufs, die übrigens in einer für PICKERING möglichst günstigen Weise berechnet ist.

PICKERING's Minimalfehler.

Molekül im Liter	Fehler
0,01	4,0%
0,005	10,7%
0,002	11,4%
0,001	53,8%

„Dies sind die Resultate, auf denen dieser Experimentator seine Schlüsse aufbaut" und auf denen speziell seine Angriffe gegen das Gesetz von ARRHENIUS sich stützen.

Trägt man sich die Resultate graphisch auf, so verlaufen die Kurven PICKERING's im „Zickzack", die des Vf. in jeder Hinsicht stetig. Die „Knicke", auf denen sich die sogen. „Hydrattheorie" aufbaut, erhalten also eine ungemein einfache Deutung, sie basieren auf Beobachtungsfehlern. „Ziehen wir die Gröfse des möglichen Minimalfehlers in betracht, so überrascht uns die Gestalt von PICKERING's Kurve nicht länger." (B. **26**. 547—53. 13/3. Leipzig.) NERNST.

William Ackroyd, *Über den Ursprung der Farbe. III. Jod und Jodlösungen.* Jod folgt nicht der Farbenregel des Vfs. (S. 508), da es in festem Zustande gelb bis braun, als Dampf violett ist. Es bildet mit einigen organischen Farbstoffen eine besondere Klasse. Die Absorptionsspektren von gelben bis braunen Lsgg. von Jod in A. und von violetten Lsgg. in CS_2 oder Tetrachlorkohlenstoff wurden untersucht. (ChN. **67**. 111—12. 10/3. Halifax.) BODLÄNDER.

W. R. Hodgkinson und **Leonhard Limpach**, *Einige Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Konstanten bei den aromatischen Verbindungen.* Eine Unters. der Formyl- und Acetylderivate einiger Homologen des Anilins ergab, dafs der Eintritt von Alkylen in o- oder p-Stellung zur Amidogruppe F. und K. der Derivate gleichmäfsig beeinflufst. So hat Formanilid F. 46°, Formylxylid F. 76°, Differenz 30°, u. ebenso Acetanilid F. 114°, Acetxylid F. 144°, Differenz 30°. Wenn die Formylgruppe durch Eintritt von CH_3 in Acetyl verwandelt wird, so übt das den nämlichen Einfluſs auf F. der Verb. aus, als wenn eine CH_2-Gruppe in o- oder p-Stellung in den Kern eintritt. Dagegen hat eine in m-Stellung zur Amidogruppe eintretende Alkylgruppe keinen Einfluſs auf F. oder K. Letzteres folgern die Vff. daraus, dafs Acetmesidid, $NH.CO.CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6$, nahezu denselben F. besitzt, wie Acettetramethylamidobenzol, $NH.CO.CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3$, u. Acetpentamethylamidobenzol, $NH.CO.CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 =$

1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6. Formylxylid und Acetanilid haben F. 114°, 1 : 3 : 5-Acetxylid (?) und 1 : 2 : 3 : 4 : 5-Tetramethylformanilid F. 144°, Formylmesidid und Acetylxylid, $NH.CO.CH_3 : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 6, F. 176°, Acetmesidid und 1 : 2 : 3-Formylxylid F. 216°.

Die Vff. verweisen ferner auf mehrere numerische Beziehungen. So wird F. des Formanilids 46° um 2 × 34° erhöht, wenn zwei Methylgruppen eintreten, F. des Formylmetaxylids 114°, um 4 × 34° durch Eintritt von vier Methylgruppen, F. der Verb. $NH.COH : CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6 = 182°, u. um 5 × 34° durch Eintritt von fünf Methylgruppen, F. des Pentamethylamidobenzols 217°. Ebenso differieren die Schmelzpunkte der Acetylverbb. des Anilins, p-Toluidins, 1 ; 3 : 4-Xylidins und des Mesidins, 114°, 147°, 181° und 216° um 1 × 34°, 2 × 34°, 3 × 34° von einander. In anderen Fällen zeigen sich gewisse, durch die verschiedenen Stellungen der substituierenden Gruppen bedingte Abweichungen von der Regel. (LChS. [16/2.*]; ChN. **67**. 117—18. 10/3.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

S. U. Pickering, *Isolierung von zwei vorausgesagten Hydraten der Salpetersäure.* (JCh. **63**. 436—43. — C. **93**. I. 196.) ARENDT.

F. Zecchini, *Brechungsvermögen des Phosphors.* (Gz. **23**. I. 97—108 u. 109—21. — C. **93**. I. 461.) ARENDT.

Charles Lepierre, *Atomgewicht des Thalliums.* Vf. hat zu diesen Bestimmungen hauptsächlich das Thalliumsesquioxyd benutzt, dessen Darst. in Krystallen früher (**91**. II. 450) beschrieben wurde. Damals wurde dieses Oxyd durch Schmelzung des Thallochromats mit Kali erhalten, wobei eine Verunreinigung des Produktes mit Chrom möglich, wenn auch nicht nachweisbar war. Um jedem Einwurf zu begegnen, wendet Vf. jetzt das Sulfat oder Nitrat an, die er bei Dunkelrotglut mit dem 6—10-fachen Gewicht reinem Kali zusammenschmilzt. Es bilden sich hexagonale Blättchen von Tl_2O_3, die sich leicht von dem überschüssigen Kali und den Kalisalzen durch Waschen mit W. und dann mit A. bis zum Verschwinden der Kalireaktion im Spektroskop befreien lassen. Das Oxyd läfst sich leicht trocknen, verliert erst bei Hellrotglut O und läfst sich leicht durch SO_3 in Sulfat umwandeln. Zur Atomgewichtsbestimmung benutzte Vf. folgende Methoden. 1. Gewicht des Tl aus Tl_2SO_4 durch Elektrolyse. 2. Gewicht des Tl im Tl_2O_3 nach dessen Umwandlung in Tl_2SO_4 und Elektrolyse. 3. Gewicht des Tl_2O_3 aus Thallosalzen nach Schmelzung mit Kali. 4. Verhältnis zwischen Tl und O bei Reduktion von Tl_2O_3 durch H. Nach 1. wurden erhalten Werte zwischen 203,52—203,69, nach 2. 203,53—203,73, nach 3. 203,44 bis 203,79, nach 4. 203,54—203,60. Als allgemeines Mittel ergab sich 203,62. (Cr. **116**. 580—81. [13/3.*].) SACHSSE.

J. Mijers, *Eine Untersuchung über die Konstitution des Chlorkalks.* Vf. beschreibt nach einer historischen Einleitung über die bisherigen Ansichten von der Konstitution des Chlorkalkes seine Verss., über deren Ergebnis und die daraus gezogenen Schlufsfolgerungen bereits früher (**92**. II. 702; **93**. I. 462) berichtet ist. (Maa. **18**. 5—14. Nov. 1892. Hoorn.) MUHLERT.

Auguste u. Louis Lumière, *Photographische Eigenschaften der Cersalze.* Das Cer giebt hauptsächlich zwei Reihen von Salzen, die Cerosalze und die Cerisalze. Die Cerosalze sind sehr beständig, während die Cerisalze durch schwache Reduktionsmittel sich in Cerosalze verwandeln. Manche Cerisalze, namentlich die der organ. Säuren, werden von selbst und im Augenblicke ihrer Entstehung reduziert, so dafs man sie bis jetzt nicht isolieren konnte. Diese leichte Veränderlichkeit veranlafste

die Vff., den Einfluſs des Lichtes darauf zu untersuchen. Am besten eignen sich dazu Cerinitrat und -sulfat, mit deren wss. Lsg. Papier getränkt wird, das passend mit einer dünnen Schicht von Gelatine bestrichen ist, die das Cerisalz intensiv gelb färbt. Nach dem Trocknen in der Dunkelheit werden die Papiere unter einem positiven Cliché dem Lichte ausgesetzt, und die Lichtstrahlen reduzieren an allen durchsichtigen Stellen des Rahmens die Cerisalze zu Cerosalzen, wobei sich das Papier entfärbt. Das Bild muſs nun fixiert werden. Bei dem von den Vff. früher mitgeteilten Verf. mit Manganisalzen haben die Vff. deren stark oxydierenden Wirkungen benutzt, wodurch mit einer groſsen Zahl von Substanzen der aromatischen Reihe unl. Farbstoffe erzeugt werden. Behandelt man in derselben Weise die Cerplatten, so erhält man Farbstoffe an den Punkten, wo die Cerisalze durch das Licht nicht reduziert wurden. Man hat dann bloſs durch eine Waschung den Überschuſs des Reagens u. die Cerosalze zu entfernen, um ein fixiertes Bild zu erhalten. Als sehr charakteristische Rkk. erwähnen Vff. die folgenden: Mit Phenol werden die Proben grau, mit Anilinsalzen grün, mit α-Naphtylamin blau, mit Amidobenzoësäure braun, mit p-Sulfanilsäure rot, mit o-Toluidinsalzen grün etc. Behandelt man mit Ammoniak, so ändert sich die Färbung, sie wird z. B. mit Anilin violett, mit Naphtylamin rot. (Cr. **116**. 574—75. [13/3.*].) SACHSSE.

G. Wyrouboff, *Kalium- und Ammoniumtetrachromate.* Vf. weist darauf hin, daſs er die von SCHMIDT (**92**. II. 892) erwähnten Tri- und Tetrachromsalze bereits 1881 beschrieben habe, u. verweist zum Beleg auf den Jahresbericht für Chemie 1881 231. (BPar. [3.] **9**. 156. 5/3.) SACHSSE.

Gerhard Krüss und **F. W. Schmidt**, *Über die Doppelhalogenverbindungen des Goldes.* Aus den Verss. von PETERSEN (**92**. II. 893) geht hervor, daſs die Aufnahme von Chlor durch Gold nicht bei der Bildung einer Verb. $AuCl_3$ stehen bleibt, sondern daſs mehr Chlor aufgenommen wird. Bei der Einw. von Brom auf Gold ist entgegen den Angaben von THOMSEN (**88**. 365) und PETERSEN das Endprod. $AuBr_3$ u. nicht $AuBr_2$ (vgl. **87**. 1485; **88**. 1257). (Jpr. [2.] **47**. 303—4. 22/2. München.) BODL.

W. A. Shenstone u. **C. R. Beck**, *Notiz über die Darstellung von Platinchlorür und über die Reaktion zwischen Chlor und Quecksilber* (vgl. **92**. I. 880. 881). Zur Darst. von reinem Platinchlorür wurde Platinchloridchlorwasserstoffsäure auf K. vom Quecksilber in einem Strom trockenen HCl-Gases 15 Stunden erhitzt u. der Chlorwasserstoff durch Luft verdrängt. Bei Erhitzung des Prod. im Vakuum wurde ein Gas erhalten, das bei Behandlung mit Quecksilber nur 0,156% eines Rückstandes hinterlieſs, der in W. teilweise l. ist. Als der nämliche Vers. wiederholt wurde, doch so, daſs Erhitzung auf 500° stattfand, wurde ein Gas erhalten, welches mit Quecksilber bedeutend langsamer reagierte, als irgend eine vorher erhaltene Probe, und welches nur einen Rückstand von 0,06% bei der Behandlung mit Quecksilber hinterlieſs. Das Gas war also nahezu chemisch reines Chlor, und es geht daraus hervor, daſs ganz reines Chlor wahrscheinlich nur äuſserst langsam mit Quecksilber reagiert (vgl. PULLINGER, **92**. I. 696). (LChS. [16/2.*]; ChN. **67**. 116—17. 10/3.) BODL.

A. Joly und **M. Vèzes**, *Metallisches Osmium.* Das Osmium kann in dem elektrischen Ofen geschmolzen und in einer dem Ruthenium ähnlichen metallischen Form erhalten werden. Wegen seiner Oxydierbarkeit, wegen der Giftigkeit seiner Dämpfe und zur Vermeidung von Verlusten an dem sehr kostbaren Materiale muſs man indes in einem geschlossenen Apparate in einem langsamen CO_2-Strome und in einer Kapelle aus Kohle arbeiten. Erhitzt man das Metall schnell auf die höchste Temperatur des Bogens, so schmilzt es, ohne sich wahrnehmbar zu verflüchtigen. Das metallische Osmium hat eine glänzende, graubläuliche Oberfläche, die von einer oberflächlichen Oxydation herrührt, der Bruch ist krystallinisch. Das Metall ist

härter als Iridium und Ruthenium, es ritzt Glas und Quarz, wird aber von Topas geritzt. Möglichst stark gehärtete Feilen greifen das Metall nicht an. An der Luft ist das Os bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydierbar. Es steht dem Ruthenium am nächsten, beide Metalle bilden eine Gruppe, wie andererseits Palladium u. Platin und Rhodium und Iridium. Die Atomvolume von Os und Ru sind fast gleich:

	Atomgewicht	D.	Atomvolum
Ru	101,4	12,06	8,40
Os	190,3	22,48	8,46

Feuerbeständiger als die anderen Metalle der Platingruppe sind sie oxydierbarer als diese und geben bei Rotglut im Sauerstoff die Hyperoxyde RuO_4 u. OsO_4, durch ihre grofse Zahl von Oxyden mit Neigung zur Säurebildung nähern sie sich dem Mangan. Das Doppelchlorid $OsCl_4.2KCl$ stellt die Verb. mit der Platinpalladiumgruppe her, das Ru bildet keine entsprechende Verb. (Cr. **116**. 577—79. [13/3.*].)

SACHSSE.

U. Antony, *Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffniederschlages in einer Lösung von Kaliumiridiumchlorid.* Die Meinungen über die Zus. dieses Nd. sind verschieden, indem von einigen derselbe für Disulfid, IrS_2, von anderen für Sesquisulfid, Ir_2S_3, gehalten wird. Vf. glaubt, dafs der Nd. aus einem Gemische beider Verbb. besteht. Die Rk., die zwischen 90—100° vorgenommen wurde, kann nämlich nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$IrCl_4.2KCl + 2H_2S = IrS_2 + 4HCl + 2KCl,$$
$$8(IrCl_4.2KCl) + 12H_2S = 4Ir_2S_3 = 24HCl + 16KCl + 8Cl,$$

worauf dann das nach der zweiten Gleichung auftretende Cl weiter nach:

$$8Cl + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4$$

reagiert und also Schwefelsäure bildet, die auch gefunden wird. Die Zus. des bei 90—100° erhaltenen Nd. entsprach $2IrS_2 + Ir_2S_3$, bei 20—23° dargestellt, hatte der Nd. die Zus. $6IrS_2 + Ir_2S_3$, u. daraus konnte man schliefsen, dafs bei noch niederer Temperatur vielleicht nur IrS_2 erhalten werden würde. Diese Erwartung wurde insofern bestätigt, als die Zus. des bei 0° erhaltenen Nd. allerdings noch näher der Formel IrS_2 entsprach, indessen enthielt er etwas mehr Ir als verlangt wird, so dafs die zum Sesquisulfid führende Rk. doch auch nicht ganz verhindert worden ist. (Gz. **23**. I. 184—90. 28/2. Pisa.)

SACHSSE.

U. Antony, *Darstellung von Iridiumdisulfid und Iridiumlithiumchlorid.* Die, wie aus der vorhergehenden Mitteilung hervorgeht, durch Fällung einer Lsg. mifsglückte Darstellung von Iridiumdisulfid versuchte Vf. nunmehr auf trockenem Wege, indem er H_2S auf trockenes Chloriridiumlithium einwirken liefs. Das Li-Salz wurde deshalb gewählt, weil wegen der Löslichkeit des LiCl in A. die Reinigung des Prod. ohne Anwendung von W. möglich ist. Das Chloriridiumlithium wurde dargestellt durch Einw. von Chlor auf ein Gemisch von Iridium mit Chlorlithium, wobei wegen der Zerfliefslichkeit dieses Salzes gewisse Vorsichtsmafsregeln zu beobachten sind. Das Doppelsalz wurde in kleinen, granatroten, etwas zerfliefslichen Krystallen erhalten, die nach vollkommenem Austrocknen im Luftstrome bei 100° dunkelrot aussehen. Auf dieses Prod. liefs Vf. nun H_2S zunächst unter 0°, dann, als hier keine Rk. erfolgte, etwas über 0° einwirken. Es wurde zwischen 4—7° eine braune M. erhalten, die mit A. ausgewaschen u. bei 90° im N-Strome getrocknet die Zus. von IrS_2 hatte. Das Disulfid bildet ein braunes Pulver, das an der Luft sich nicht ändert. W. wirkt darauf ein und nicht minder auch die Luft, wenn das Salz feucht ist, wobei sich Schwefel abscheidet. Konz. HCl und Salpetersäure sind ohne Einw., rauchende Salpetersäure oxydiert zu Iridiumsulfat, das sich als krystallinische gelbe M. absetzt.

Königswasser zers. leicht. Schwefelammonium und Sulfhydrate l. das Disulfid nicht auf. Beim Erhitzen an der Luft auf ca. 300° entsteht SO_2 u. metallisches Ir. Im CO_2-Strome verliert das Disulfid bei Dunkelrotglut Schwefel und hinterläfst ein dunkelblaues Pulver, das beim Erhitzen im Luftstrome nochmals S verliert und sich zu Metall reduziert. Dieses Pulver ist das schon von BERZELIUS erhaltene Iridiumsulfür, IrS. (Gz. **23**. I. 190—94. 28/2. Pisa.) SACHSSE.

Charles H. Herty, *Gemischte Doppelhaloide von Blei und Kalium.* Beim Lösen von wechselnden Mengen Bromblei in Lsgg. von Jodkalium verschiedener Konz. wurden immer nur Krystalle des Jodkaliumbleidoppelsalzes, $KPbJ_3.2H_2O$, erhalten. Als Jodblei mit Bromkaliumlsgg. behandelt wurde, wurden nadelförmige Krystalle erhalten, die neben Jod wechselnde Mengen Brom enthielten. Der Vf. faſst dieselben als isomorphe Gemische der Salze $KPbJ_3.H_2O$ und $KPbBr_3.H_2O$ auf. Aufserdem bilden sich aus Lsgg. von Jodblei in verdünnten Bromkaliumlsgg. tafelförmige, wasserfreie Krystalle, die Gemische von $KPbJ_3$, $KPbBr_3$ und $PbBr_2$ sind. Wenn der Jodgehalt der Lsg. zunimmt, der Bromgehalt abnimmt, so bildet sich fast ausschliefslich das reine Kaliumbleijodid, $PbKJ_3 + 2H_2O$; schon aus einer Lsg., die 12,34 g Bromkalium auf 20,9 g Jodkalium und 9 g Jodblei enthält, krystallisiert fast bromfreies Joddoppelsalz mit 2 Mol. W. Dagegen geht schon eine geringe Menge Jod, die neben viel Brom in der Lsg. vorhanden ist, in das auskrystallisierende Salz über. (AmCh. **15**. 81—105. Februar. Univ. of Georgia.) BODLÄNDER.

J. B. Cohen und **G. Hefford**, *Notiz über die Schwärzung silberner Gegenstände.* Die Schwärzung von Silber an der Luft kann wegen der geringen Menge von H_2S nicht auf dieses zurückgeführt werden. In der durch Rauch verunreinigten Luft ist von Schwefelverbb. am reichlichsten *Schwefeldioxyd* vorhanden. Dieses schwärzt für sich allein Silber nicht, wohl aber, wenn es zusammen mit Ruſs auf Silber wirkt. *Chlorwasserstoffgas* greift im wasserfreien Zustande weder reines Silber, noch Silberkupferlegierungen an; ist das Gas wasserhaltig, so wird reines Silber nicht verändert, wohl aber werden Silberkupferlegierungen geschwärzt. (JSI. **12**. 123. 28/2. Yorkshire Section. [7/11.* 92.].) BODLÄNDER.

A. Campbell Stark, *Über die Reinigung des Schwefelkohlenstoffes.* Nach A. CHENEVIER (**91**. II. 148) reinigt man CS_2 durch Brom; dieses Verf. hat Vf. mit der Methode, den CS_2 durch met. Quecksilber zu reinigen, verglichen und gefunden, daſs der letztere Prozeſs einfacher und sicherer zum Ziele führt, als der erstere. (PTr. **52**. 1185. 758. 11/3.) PROSKAUER.

E. Lenoble, *Reaktion der Kupfersalze.* Versetzt man die Lsg. eines Kupfersalzes mit der Lsg. von Jodkaliumjodquecksilber, so erhält man einen lebhaft roten Nd., während eine gewisse Menge Jod frei wird und die Fl. braun färbt. Da die Cu-Salze bekanntlich mit Jodkalium weiſses Cuprojodid und freies Jod geben, so könnte man vermuten, daſs der fragliche Nd. ein Gemisch des Cuprojodids mit rotem Quecksilberjodid sei. Das ist aber nicht der Fall, denn wiederholte Waschungen mit konz. KJ-Lsg. ändern die rote Farbe nicht. Der rote Nd. ist vielmehr eine Verb., die nach folgender Gleichung entsteht:

$$2CuO.SO_3 + 2KJ.HgJ = Cu_2J.2HgJ + J + 2KOSO_3.$$

Die Zusammensetzung des Nd. scheint indes etwas schwankend zu sein. Lsgg., die in 1000 Teilen noch 1 Teil Cu enthalten, zeigen die Rk. noch. (BPar. [3.] **9**. 137—38. 5/3.) SACHSSE.

Paul C. Freer u. **Geo. O. Higley**, *Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure. I. Die Reduktion von Salpetersäure durch Kupfer.* Um die Reduktionsprodd., die bei Einw. von HNO_3 auf Kupfer entstehen, quantitativ zu untersuchen, lieſsen

die Vff. in einer Kohlensäureatmosphäre HNO_3 auf reines Kupferblech tropfen und absorbierten aus den entwickelten, durch Glaswolle von Flüssigkeitströpfchen befreiten Gasen N_2O_3 und NO_2 durch konz. H_2SO_4, während Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff über Quecksilber aufgefangen wurden. Zur Unters. der durch Absorption von N_2O_3 und NO_2 entstandenen Nitrosylschwefelsäure wurde dieselbe mit Chamäleon titriert. Wenn sich aus Kupfer und HNO_3 nur N_2O_3 entwickelt, erfolgen die Rkk.:

$$2Cu + 6HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + N_2O_3 + 3H_2O,$$
$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2SO_2{<}^{OH}_{NO_2} + H_2O.$$

Entsteht aber Stickstoffdioxyd, so gelten die Gleichungen:

$$2Cu + 8HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + 4NO_2 + 4H_2O,$$
$$4NO_2 + 2H_2SO_4 = 2SO_2{<}^{OH}_{NO_2} + 2HNO_3.$$

Im ersteren Falle entspricht also einem Atom gelösten Kupfers ein Atom Stickstoff in der nitrosen Säure, im zweiten Falle zwei Atome Stickstoff, eines, welches als Nitrosylschwefelsäure, und eines, welches als HNO_3 darin enthalten ist. Wird also aufser der Titrierung mit Permanganat auch im Nitrometer eine Gesamtstickstoffbestimmung der Säure ausgeführt, so läfst sich aus beiden Zahlen berechnen, wieviel NO_2 und wieviel N_2O_3 sich bei der Auflösung einer gegebenen Menge Kupfer entwickelt hat.

Die mit einer HNO_3 vom D. 1,40 angestellten Verss. ergaben, dafs aufser den in H_2SO_4 gelösten N_2O_3 und NO_2 sich keine Gase entwickelten, dafs also Stickoxyd, Stickoxydul oder Stickstoff nicht gebildet wurden. Um dem Einwand zu begegnen, dafs das Stickoxyd durch die HNO_3 zers. worden sei, welche sich in der zur Absorption dienenden H_2SO_4 bildete, wurden in einem Versuche die Gase nicht durch konz. H_2SO_4 geleitet, sondern durch ein in einer Kältemischung befindliches Schlangenrohr. Hierbei verdichteten sich N_2O_3 und NO_2 zu Fll., und kein Gas entwich. Die Temperaturen, bei denen die Einw. von Cu auf HNO_3 stattfand, variierten von 0—50°; das Verhältnis des entstandenen Sesquioxyds, N_2O_3 zum Dioxyd NO_2 war etwa 1 : 9 und unterlag kleinen Schwankungen, die keine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur erkennen liefsen. — Dafs nicht ursprünglich NO bei der Rk. entsteht, welches durch den Überschufs der HNO_3 zers. wird, geht aus einem Vers. hervor, in welchem HNO_3 tropfenweise zu einem grofsen Überschufs von Kupfer immer erst dann gegeben wurde, wenn der vorangehende Tropfen verbraucht war; auch hierbei fand keine Entwicklung von Stickoxyd statt. (AmCh. **15**. 71—81. Februar. Univ. of Michigan.) BODLÄNDER.

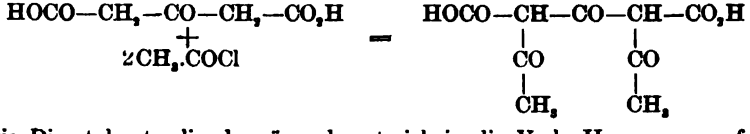
C. Poulenc, *Zink- und Kadmiumfluoride.* Die Verbb. wurden nach früher (**92**. II. 205; **93**. I. 201. 558) geschilderten Methoden dargestellt. *Zinkfluorid*, ZnF_2, bildet farblose, durchsichtige Nadeln, die stark polarisieren. D_{15}. 4,84, wl. in k. W., unl. in A., Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, l. in der Siedehitze. Das Fluorid wird durch H reduziert, an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in ZnO, dieselbe Rk. erfolgt auch mit Wasserdämpfen bei Rotglut. H_2S giebt ZnS u. HF. *Kadmiumfluorid*, CdF_2, bildet eine farblose, durchscheinende M., D. 6,64, l. in W., unl. in A. Beim Verdampfen mit Schwefelsäure erhält man wasserfreies, krystallisiertes Kadmiumsulfat in farblosen, glänzenden Prismen, die nach und nach an der Luft trübe werden. Die übrigen Rkk. sind denen des Zinkfluorids ganz ähnlich. (Cr. **116**. 581—83. [13/3.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

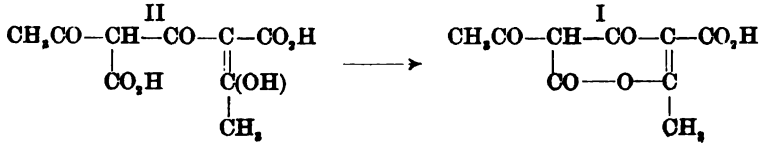
F. Stanley Kipping, *Die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren. Teil III* (Forts. zu **90**. II. 545). Durch Einw. von Phosphorsäureanhydrid auf die entsprechenden Fettsäuren wurden *Caprylon*, $(C_7H_{15})_2CO$, *Nonylon*, $(C_8H_{17})_2CO$, und *Myriston*, $(C_{13}H_{27})_2CO$, erhalten. Von diesen Verbb. wurden die Hydroxime, ferner durch Reduktion die sekundären Alkohole u. deren Acetylderivate dargestellt. Durch Behandlung eines Gemisches von zwei Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid bei mäfsig hoher Temperatur entstehen gemischte Ketone und daneben zwei einfache Ketone. Die Methode des Vfs. giebt namentlich bei den höheren Fettsäuren gute Ausbeuten. (LChS. [16/2.*]; ChN. **67**. 117. 10/3.) BODLÄNDER.

H. v. Pechmann und **Franz Neger**, *Untersuchungen über die Spaltungsprodukte der α-Oxysäuren. 6. Abhandlung. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäure.* Für die Ketonformel des Acetessigesters spricht u. a. hauptsächlich, dafs derselbe durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht angegriffen wird. Ein gleiches Verhalten zeigt der Acetondicarbonester, und ist dieses Analogon des Acetessigesters ebenfalls als ein Keton zu betrachten. Auch die freie Acetondicarbonsäure, welche nach Vffn. bei Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid zwei Acetylreste an sich bindet, besitzt die Ketonformel, indem der Eintritt der Acetylreste nicht unter Sauerstoffbindung, sondern unter Kohlenstoffbindung geschieht.

Acetondicarbonsäure (höchstens 40 g, gepreſst) mit Essigsäureanhydrid ($2^1/_2$—3-fache Menge) übergossen, die Reaktionsmasse zunächst gut gekühlt (Eiswasser) und nach ca. 5—10 Min. erwärmt (Wasserbad), giebt *Dehydracetcarbonsäure* (I), $C_9H_8O_6$ (F. 154°, weifse, seideglänzende Blättchen mit einem Stich ins Rötliche, swl. in k. W.; l. in h. W., A., Eg.; ll. in k. Bzl., Chlf.). Die Säure löst kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen, wird aus dieser Lsg. durch Mineralsäuren (nicht durch Essigsäure) wieder gefällt, liefert beim Kochen mit Alkalien zunächst unter CO_2-Abspaltung *Dehydracetsäure*, $C_8H_8O_4$ (F. 109°) und weiterhin deren Spaltungsprodd. Aceton und Kohlensäure. Mit Jodwasserstoff auf 180—200° oder auch mit W. allein erhitzt, entsteht aus Dehydracetcarbonsäure *Dimethylpyron* (F. 132°, identisch mit dem von FEIST aus Dehydracetsäure erhaltenen Körper). Nach der Titration ist sie eine einbasische Säure; sie liefert aber auch Salze mit zwei Äquivalenten Metall und dem Verhalten basischer Salze, was mit der Formel im Einklange steht. Die Bildung der Säure ist so aufzufassen, dafs je eine Acetylgruppe in die beiden Methylengruppen der Acetondicarbons. eingreift unter Bildung von zunächst *Diacetylacetondicarbonsäure*:



Die Diacetylacetondicarbonsäure lagert sich in die Verb. II um, worauf durch Anhydridbildung zwischen der Hydroxylgruppe und dem in δ-Stellung dazu befindlichen Hydroxyl der Carboxylgruppe das Lakton, die Dehydracetcarbons. (I) entsteht:

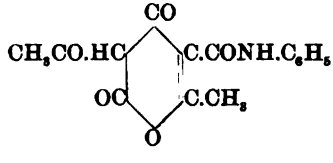


Unter Umständen wird die Dehydracetcarbonsäure in drei, durch Wanderung des tertiären Wasserstoffatomes an eine der benachbarten Carbonyle entstandenen, tautomeren Formen reagieren können.

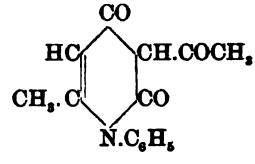
Derivate der Dehydracetcarbonsäure: 1. *Monokaliumsalz*, $C_9H_7KO_6$, farblose, verfilzte Nadeln, l. in W., erhalten mittels w., überschüssiger Kalilauge u. Ansäuern mit Essigsäure. — 2. *Dikaliumsalz*, $C_9H_6K_2O_6$, farblose, verfilzte Nadeln; l. in W., Rk. alkalisch; mittels überschüss. alkohol. Kali u. Fällen mit A.; ein K-Atom an Stelle des Carboxylwasserstoffes, das andere an Stelle des Methinwasserstoffes. — 3. Fällungen der neutralen Lsg. des Monokaliumsalzes mit Metallsalzlsgg.: z. B. mit *Silbersalz*, flockiger, bald krystallin. Nd.; ferner Nd. von farblosen Nadeln mit Bariumsalz, Calciumsalz, Zinksalz etc. — 4. Fällungen des Dikaliumsalzes mit *Silbersalz*, amorph, weifs, *Bariumsalz*, gallertartig etc. — 5. *Monomethylester*, $C_{10}H_{10}O_6$ (F. 65°, farblose Blättchen aus Chlf., Lg.), mittels Silbersalz u. CH_3J. — 6. Pentabromacetylaceton, $CH_3Br.CO.CBr_2.CO.CHBr_2$ (?) (F. 79°, farblose Nädelchen aus A. und Zusatz von W., ll. in A. etc., unl. in W.), erhalten neben Bromdehydracetsäure mittels überschüss. trockener Broms., die gleichen Säuren aus der Dehydracetsäure erhältlich. — 6. Mit konz. Ammoniak resultieren in W. wl. farblose Wärzchen.

Verhalten gegen Anilin. Wird Dehydracetcarbonsäure in Eg.-Lsg. (möglichst wenig Eg.) mit Anilin (1 Mol.) erhitzt (Wasserbad, 5—10 Minuten), so resultiert das *Anilid der Dehydracetcarbonsäure* (III), $C_{15}H_{13}NO_5$ (F. 185°, weifse Nädelchen aus Eg., A.; wl. in h. A.; unl. in k. A.; ll. in Chlf., Bzl.). Letzteres wird durch trockene Destillation in nicht glatter Rk. in Kohlensäure u. *Phenylmethylacetylpyridonon* (IV), $C_{14}H_{13}NO_4$ (F. 217—218°, diamantglänzende Blättchen aus verd. A.) gespalten. Diese Verb. (IV) wird durch Alkalien nicht gespalten u. ist daher wohl ein Pyridinderivat. Die Entstehung desselben läfst sich durch Umlagerung oder durch eine successive Anlagerung u. Abspaltung von W. erklären. Bei Anwendung überschüssigen Anilins, Weglassung des Lösungsmittels und längerem Kochen resultiert aus dem primär gebildeten Säureanilid (III) das *Anil des Dehydracetcarbonsäureanilids* (V), $C_{21}H_{18}O_4N_2$ (F. 156—157°, hellgelbe, verfilzte Nädelchen aus Eg.), welches durch sd. Alkalien in Anilin u. Dehydracetcarbonsäure zerlegt wird.

III

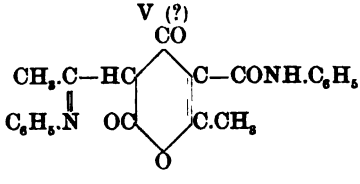


IV



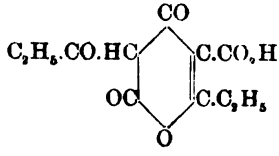
Verhalten gegen Phenylhydrazin. Beim Erwärmen molekularer Mengen der Dehydracetcarbonsäure und Phenylhydrazin resultiert das *Hydrazid*, $C_{15}H_{14}O_5N_2$ (F. 190—191°, zitronengelbes, krystallinisches Pulver aus Aceton; Lsg. in konz. H_2SO_4 durch Fe_2Cl_6 blau); bei überschüssigem Phenylhydrazin entsteht hierbei ein *zweites Phenylhydrazinderivat* (F. 259—260°, farbl. Nadeln aus Eg., A.; in konz. H_2SO_4 dunkelrot, l.).

V (?)

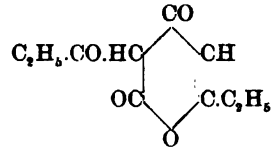


In analoger Weise kondensiert sich die Acetondicarbonsäure mit Propionsäureanhydrid zu *Dehydropropionylessigcarbonsäure* (VI), $C_{11}H_{12}O_6$ (F. 114—115°, farbl. Blättchen aus A.), welche der Dehydracetcarbonsäure in jeder Beziehung gleicht. Durch CO_2-Abspaltung geht dieselbe in *Dehydropropionylessigsäure* (VII), $C_{10}H_{12}O_4$ (F. 72°, farbl. Nadeln aus verd. A.) über.

VI



VII



(A. **273**. 186—214. 11/2. [20/12. 92.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

Charles E. Saunders, *Über gewisse Derivate von Brenzschleimsäureamid.* Durch Einw. von Brom auf Brenzschleimsäureamid ein Amin zu erhalten, in welchem der Stickstoff direkt an ein Kohlenstoffatom des Furfuranringes gebunden ist, gelang nicht, weil dabei durch Einw. des Broms auf die Furfurangruppe Nebenreaktionen stattfinden. Es wurde zur Gewinnung einer analogen Verb. die Rk. zwischen Brom und $\beta\delta$-Dibrombrenzschleimsäureamid untersucht. Brom allein greift das Dibromderivat nicht an, wohl aber unter Mitwirkung von Kalilauge. Dabei entsteht aber nicht das gesuchte Amin, sondern *$\beta\delta$-Dibromfurfuronitril*, C_5HBr_2NO. Der nämliche, bei 88° schm., bei 225° sd. Körper entsteht auch durch die Behandlung des Amids mit Phosphorpentachlorid. Durch Erhitzen mit konz. HCl auf 100° wird er in $\beta\delta$-Dibrombrenzschleimsäure übergeführt. Natriumamalgam in alkoh. Lsg. bildet kein Reduktionsprod. Die Wasserentziehung des Dibromamids durch den Einfluſs des Broms und Alkalis steht vereinzelt da, da HOFMANN bei Ausführung seiner Methode (B. **17**. 1406. 1920) zwar auch zuweilen Nitrile erhielt, aber immer solche, die ein C-Atom weniger enthielten, als das als Ausgangsprod. benutzte Amid.

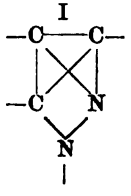
Bei der Einw. von Brom auf Brenzschleimsäureamid entsteht das *Tetrabromid des Brenzschleimsäureamids*, $C_5H_5NBr_4O_2$; dasselbe hat F. 121°, wird durch Zinkstaub in Brenzschleimsäureamid zurückverwandelt und geht durch Behandlung mit kalter, konz., alkoh. Natronlauge in *$\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäure*, F. 191,5°, über. Die isomere $\beta\delta$-Säure wird bei der Rk. auch nicht in Spuren gebildet, während das Tetrabromid der Brenzschleimsäure unter ähnlichen Bedingungen ein Gemisch von $\beta\gamma$- mit $\beta\delta$-Brenzschleimsäure liefert. — Behandelt man Brenzschleimsäureamid mit Bromwasser, so l. es sich darin allmählich zu einer farblosen Fl. auf. Diese wird durch Zusatz irgend einer stark basischen, unorganischen Substanz dunkelblau gefärbt, und die Färbung geht allmählich in rot bis gelb über. Das Maximum der Färbung tritt ein, wenn auf ein Molekül des Amids zwei Atome Brom angewandt werden; ein Mangel oder ein Überschuſs von Brom verringern die Färbung. Die Rk. ist sehr empfindlich, und 1 mg des Amids kann damit deutlich nachgewiesen werden. Ein beständiges Prod. entsteht bei der Rk. nicht. Chlorwasser giebt eine ähnliche Rk., Jod oder HNO_3 nicht. Von substituierten Amiden geben δ-Methylbrenzschleimsäureamid, $\beta\delta$-Dibrombrenzschleimsäureamid und $\beta\gamma$-Dichlorbrenzschleimsäureamid die Reaktion nicht. Wendet man statt Natronlauge eine wss. Anilinlsg. an, so erhält man einen rötlichen, bei 78° schm., unbeständigen Nd. Eine wss. Lsg. von Phenylhydrazin bildet einen hellroten, krystallinischen Nd. ohne bestimmten F. von der Zus. $C_{11}H_{11}N_3O_2$, der also die Elemente eines Mol. Phenylhydrazin und eines Mol. des Amids, vermindert um 2 Atome Wasserstoff, enthält. (AmCh. **15**. 130—37. Februar. Harvard College.) BODLÄNDER.

Eduard Buchner, I. *Allgemeines über Synthesen von Pyrazolderivaten mittels Diazoessigester.* Das Pyrazol, $C_3H_4N_2$, die Muttersubstanz des Antipyrins, wurde bei dem Studium der Einw. von Diazoessigester auf ungesättigte Verbb. aus ersterem u. Acetylendicarbonsäureester durch Verseifen und Abspalten der drei Carboxyle des Reaktionsprod. erhalten (**89**. II. 681; s. a. BALBIANO **90**. I. 1020). Wie nun Körper

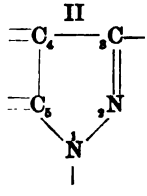
mit Acetylenbindung zu Pyrazolderivaten führen, so mußten den vom Äthylen sich ableitenden Substanzen, resp. den Reaktionsprodd. derselben mit Diazoester ein Dihydropyrazol oder Pyrazolin zu Grunde liegen. Beide Reihen von Verbb. zeigen grundverschiedene Eigenschaften. Die Pyrazolcarbonsäureester sind sehr beständig gegenüber hohen Temperaturen, gegen Permanganat in alkal. Lsg. u. Mineralsäuren, durch welch' letztere dieselben beim Kochen einfach verseift werden. Die Pyrazolinderivate zerfallen dagegen beim Destillieren in Stickstoff u. Trimethylencarbonsäureester, zersetzen sich beim Kochen mit Mineralsäuren unter Hydrazinbildung und werden durch Permanganat bei Ggw. von Soda augenblicklich oxydiert. Die Zusammengehörigkeit beider Gruppen von Verbb. ergiebt sich aus der Überführbarkeit der Pyrazolinderivate in Pyrazolderivate, und erscheinen letztere als ringförmige Verbb. vom Benzoltypus, welche durch Übergang in die Dihydroprodd. an Festigkeit verlieren.

Das freie *Pyrazol*, $C_3H_4N_2$ (F. 70°; K. 185°, farblose Spieße), ist ein neues Glied der Gruppe der Azole: Pyrrol, C_4H_5N; Pyrazol, Imidazol, $C_3H_4N_2$; Osotriazol, Triazol, $C_2H_3N_3$; Tetrazol, CH_2N_4), aus derem Vergleich besonders die Beständigkeit des Pyrazols hervortritt, welche mit jener des Benzols in einer Reihe steht. Es läßt sich demnach im Pyrazol und seinen Carbonsäuren eine Art von Zentralbindung (I) annehmen, während sich für die Pyrazolinderivate vom Charakter der Körper der Fettreihe das Schema (II) mit nur peripherischen Bindungen ergeben würde:

I



II



Die zwischen N_2 u. C_3 eingezeichnete Doppelbindung scheint nach dem Verhalten der Pyrazolinderivate sehr leicht im Ringe verschiebbar zu sein.

Darstellung der Pyrazolderivate: 1. Ungesättigte Säureester vereinigen sich mit Diazoessigester nach gleichen Molekülen zu wohlcharakterisierten Additionsprodukten, z. B.:

$$\underset{\text{Akrylsäureester}}{C_3H_3(CO_2CH_3)} + \underset{\text{Diazoessigester.}}{CHN_2(CO_2CH_3)} = C_6H_4N_2(CO_2CH_3)_2.$$

Die Rk. ist eine ganz allgemeine, und eignen sich hierzu am besten die Ester. Die Rk. tritt sehr verschieden leicht ein.

2. Halogensubstituierte Säureester geben mit Diazoessigester ähnliche Additionsprodd., und zwar reagieren die *ungesättigten* Ester in normaler Weise, indem sich zunächst bromhaltige Pyrazolinderivate bilden, z. B.:

$$\underset{\text{Bromzimmtester}}{C_6H_5.C_3HBr.CO_2CH_3} + \underset{\text{Diazoessigester.}}{CHN_2.CO_2CH_3} = C_6H_5.C_3H_2Br(CO_2CH_3)_2.$$

Diese sind unbeständig und liefern durch Abspaltung von Halogenwasserstoff Pyrazolderivate.

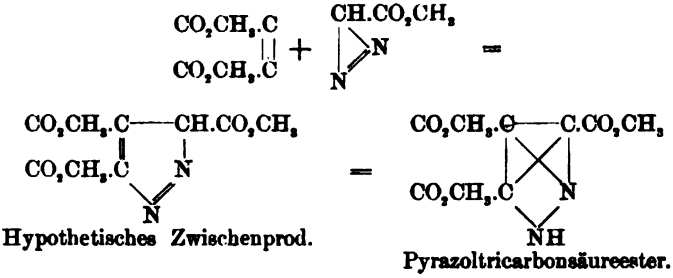
Die *gesättigten*, halogensubstituierten Säureester spalten vor der Einw. auf die Diazoverb. Halogenwasserstoff ab, worauf Addition erfolgt.

3. Säureester mit ringförmiger Konstitution u. Äthylenbindungen im Ringe, z. B. Tetrahydrophtalsäureester wirken sehr schwierig auf den Diazokörper ein.

4. KW-stoffe mit ungesättigter offener Kohlenstoffkette lagern sich nur schwer an die Diazoverb.

5. Aromatische KW-stoffe wirken auf Diazoessigäther bei längerem Kochen unter Bildung stickstofffreier Prodd.

Konstitution der Additionsprodd.: 1. Die Rk. zwischen Diazoessigester und Säureestern mit Acetylenbindung ergiebt sich aus dem Acetylendicarbonsäureester als Beispiel nach folgender Gleichung:

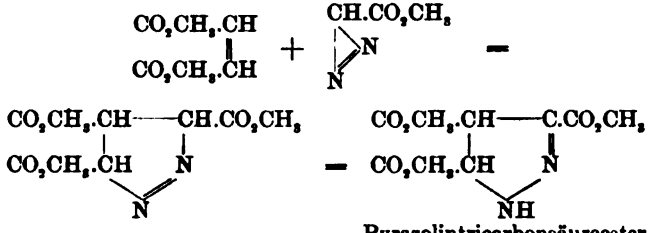


Hypothetisches Zwischenprod. Pyrazoltricarbonsäureester.

Die Anwesenheit einer Imidogruppe in dem Reaktionsprod. ergiebt sich aus dem mittels Silbernitrat in wss. Lsg. entstehenden gelatinösen, sehr beständigen Nd.

2. Die Einwirkung der Diazoverb. auf Säureester mit Äthylenbindung geht meistens glatt ohne Stickstoffabspaltung von statten.

Bei Fumarsäuredimethylester z. B. verläuft die Rk. nach der Gleichung:



Pyrazolintricarbonsäureester.

Das Prod. giebt ebenfalls eine Fällung mit ammoniakal. Silberlsg.

Reaktionen der Pyrazolinderivate: 1. Die Silbersalze der Pyrazolincarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in Kohlendioxyd, Silber und Pyrazol neben etwas Blausäure.

2. Die Pyrazolincarbonsäuren werden durch gemäfsigte Oxydation leicht in Carbonsäuren des Pyrazols übergeführt, wobei infolge teilweiser Kohlensäureabspaltung ein Gemenge verschiedener Säuren resultiert.

3. Durch Brom werden die Pyrazolincarbonsäureester (Lsg. in Chlf., CS_2) in die entsprechenden Pyrazolcarbonsäureester übergeführt, indem zunächst wahrscheinlich Addition des Halogens und hierauf Abspaltung von HBr erfolgt. Z. B.:

$$\underset{\text{Pyrazolindicarbonsäureester}}{C_3H_4N_2(CO_2CH_3)_2} + 2Br = 2HBr + \underset{\text{Pyrazoldicarbonsäureester.}}{C_3H_2N_2(CO_2CH_3)_2}$$

4. Die Silberverbb. der Pyrazolincarbonsäureester scheinen beim Erwärmen unter Zers. in Pyrazolderivate überzugehen.

5. Reduktion (mittels Natriumamalgam in alkal. Lsg.) der Pyrazolinderivate führt zu Pyrazolidinderivaten.

6. Beim Erhitzen, resp. Destillieren zerfallen die Pyrazolincarbonsäureester in Stickstoff und Trimethylenderivate, z. B.:

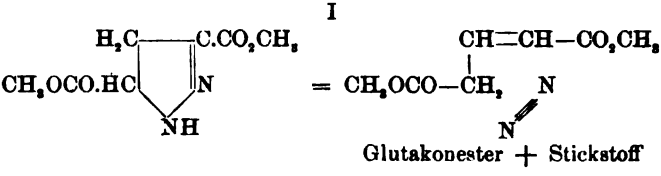
$$\underset{\text{Pyrazolintricarbonsäureester}}{C_3H_3N_2(CO_2CH_3)_3} = N_2 + \underset{\text{Trimethylentricarbonsäureester..}}{C_3H_3(CO_2CH_3)_3}$$

Daneben liefern ausnahmsweise die Additionsprodd. von Akrylester und Itakonsäureester mit jenen isomere ungesättigte Säureester; so entsteht z. B. aus Pyrazolindicarbonsäureester (erhalten mittels Akrylester) neben einem Trimethylendicarbonsäureester, $C_7H_{10}O_4$, ein Glutakonsäureester, $C_7H_{10}O_4$.

7. Der Ring der Pyrazolincarbonsäuren wird beim Kochen mit verd. Mineralsäuren meistens aufgespalten, was in Anbetracht des gleichen Verhaltens der Hydrazone die Atomgruppe C=N in beiden Klassen von Verbb. wahrscheinlich macht. Bei Pyrazolindi- u. -tricarbonsäure wird hierbei Hydrazin und Kohlendioxyd abgespalten; bei 3-Phenylpyrazolindicarbonsäure resultiert 3-Phenylpyrazolinchlorhydrat (F. 162°) indem nur die Carboxyle abgespalten werden. (A. **273**. 214—32. 11/2. [14/12. 92.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

Ed. Buchner u. **A. Papendieck**, *II. Synthese der Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure.* A. Aus Akrylsäuremethylester und Diazoessigmethylester. Die Kk. beider Komponenten erfolgt unter Wärmeentwicklung, und kühlt man bei 50° ab, läßt wieder sich erwärmen, kühlt wieder ab etc., worauf sich nach einigen Tagen der *Pyrazolin-3,5-dicarbonsäuremethylester* (I), $C_7H_{10}N_2O_4$ (F. 94°, farbl., glasglzd. Prismen aus sd. Methylalkohol; ll. in Ä., Chlf.; wl. in Lg.), ausscheidet. Der Ester spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Kohlendioxyd und Hydrazin ab. Beim Erhitzen zerfällt derselbe quantitativ in Stickstoff, Trimethylendicarbonsäureester und Glutakonsäureester (**90**. I. 756), wobei das Auftreten des letzteren die 3,5-Stellung der Carboxylgruppe sehr wahrscheinlich macht.

I



Glutakonester + Stickstoff

Durch Brom (2 Atome in Chlf.-Lsg.) wird der Ester (1 Mol. in Chlf.-Lsg.) unter HBr-Entw. in *Pyrazol-3,5-dicarbonsäureester*, $C_7H_8N_2O_4$ (F. 151,5°, farbl., atlasglzd. Schuppen aus sd. W.), übergeführt. — Mittels Silbernitrat und Ammoniak resultiert sowohl eine Verb. $C_7H_9N_2O_4Ag$ (gelblich, käsig), als auch eine Verb., welche nahezu der Formel $C_7H_8N_2O_4Ag_2$ entspricht, so daß wahrscheinlich im Pyrazolindicarbonsäureester durch Umlagerung innerhalb des Moleküls noch eine zweite substituierbare Imidogruppe entstehen kann.

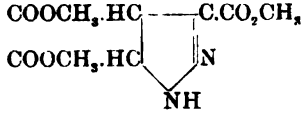
Die durch vorsichtiges Verseifen des Esters (mit methylalkoh. Kalilauge in der Kälte) und allmählichen Zusatz von verd. Schwefelsäure (1 : 1) zu dem in Eiswasser (wenig) gelösten Kalisalz erhältliche *Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure*, $C_5H_6N_2O_4$ (F. 242° unter Zers.; Bräunung bei 240°, farbl. Prismen in eigentümlichen Aggregaten, stark sauer), giebt u. a. ein Silbersalz, welches beim Erhitzen im CO_2-Strom Pyrazol (F. 70°) liefert. — Die Pyrazolindicarbonsäure wird durch Braunstein und Schwefelsäure zu einer Monocarbonsäure, $C_3H_3N_2(CO_2H)$ (F. 208—210°), und zu *Pyrazol-3,5-dicarbonsäure* (F. 287° unter Zers.) oxydiert.

B. Synthese der Pyrazolindicarbonsäure aus β-Jodpropionester und Diazoessigester. Die Äthylester wurden auf 100—110° (25 Stdn.) erhitzt, und hierbei nach der Gleichung:

$$C_2H_4J.CO_2C_2H_5 + 2CHN_2CO_2C_2H_5 = CH_2J.CO_2C_2H_5 + C_3H_4N_2(CO_2C_2H_5)_2 + N_2$$

Jodessigester und *Pyrazolindicarbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}N_2O_4$ (F. 99°, glasglänzende Prismen aus h. W.), erhalten. Es tritt hierbei aus dem Halogenester HJ aus, welcher einen Teil der Diazoverb. unter N-Entw. in Jodessigester überführt, während der gebildete Akrylester mit einem zweiten Mol. der Diazoverb. zusammentritt (s. vorige Abhandl.). (A. **273**. 232—38. 11/2. [14/12. 92.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

Ed. Buchner und **H. Witter**, *III. Synthese der Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure.* A. *Aus Fumarester und Diazoessigester.* Früher (**88**. 1329) nur als dickes Öl erhalten, gewinnt man den *Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethyläther:*



(F. 61°, Krystalle aus sd. Ä.), krystallisiert beim Erwärmen (Wasserbad) des äquimolekularen Gemenges (bis zu 40 g) der Ingredienzien mit Lg. (80 ccm) u. Zusatz einiger Krystalle zu dem resultierenden farbl. Öl, welches oft auch von selbst erstarrt. Ausbeute sehr gut. Der Ester wird durch Permanganat bei Ggw. von Soda momentan oxydiert, reagiert mit Br in Chlf.-Lsg. sofort unter HBr-Entw., zers. sich beim Kochen mit verd. Mineralsäuren unter Aufspaltung des Ringes, Entw. von CO_2 und Bildung von Hydrazin. Rauchende Salpetersäure oxydiert schon in der Kälte den Ester zu Oxalsäure (50%). Beim Erhitzen des Esters wird der Stickstoff quantitativ abgespalten, und es destilliert fumaroider Trimethylentricarbonsäureester. Die *Silberverbindung*, $C_9H_{11}N_2O_6Ag$ (Z. 60°, schwach gelbl. Nd.) ist sehr veränderlich.

Die aus dem wl. Bleisalz mittels H_2S gewonnene *Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure*, $C_6H_8N_2O_6$ (F. ca. 220° unter Zers.; erweicht bei 84°, bräunt sich bei 180°, farblose Nadeln, sll. in W., wl. in Ä., l. in A., zersetzlich, hygroskopisch), giebt folgende Derivate: 1. *Normales Bariumsalz*, $(C_6H_5N_2O_6)_2Ba_3$ (wl. Nd.), durch Erhitzen des Äthers mit Barytwasser. — 2. *Silbersalz*, $C_6H_5N_2O_6Ag_3$ (farbl. Nd.), aus dem Äther durch Verseifen mit NaOH, Neutralisieren und Zusatz von $AgNO_3$; zers. sich beim Erhitzen unter Pyrazolbildung. — 3. *Pyrazolintricarbonsäuredimethylestermonamid*, $C_8H_{11}N_3O_5$ (F. ca. 108°, farbl. Krystalle aus A.; sll. in A.), durch Erhitzen (70°) von Diazoacetamid und Fumarester. — 4. *Pyrazolintricarbonsäuretriamid*, $C_6H_8N_6O_3$ (Z. 230°; weich bei 160°; aus h. verd. A.), aus Tricarbonsäureester und alkoholischem Ammoniak (Zimmertemperatur).

B. *Synthese aus Maleïnsäureester und Diazoessigester.* Die Rk. erfolgt schon bei 60° und liefert denselben Ester wie die Fumarsäure, was nicht zu Gunsten der Maleïnsäureformel von Roser-Anschütz spricht. (A. **273**. 239—45. 11/2. [14/12. 92.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Wachter.

Ed. Buchner und **A. Papendieck**, *IV. Synthese der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure.* Durch Erhitzen (80—90°; 30 Stdn.) von $\alpha\beta$-Dibrompropionsäuremethylester (1 Mol.) mit Diazoessigsäuremethylester (3 Mol.) entsteht unter Stickstoffentwicklung neben Bromessigester *Pyrazol-3,5-dicarbonsäuremethylester:*

(F. 151,5°, glzd. Blättchen aus sd. Ä.), indem zunächst HBr aus dem Halogenester abgespalten wird, der Bromakrylester sich dann mit der Diazoverb. zu einem Brompyrazolinderivat vereinigt, welches unter HBr-Entw. in den Pyrazoldicarbonsäureester übergeht. Der freigewordene HBr zersetzt noch vorhandenen Diazoessigester. — Reaktionsgleichung:

$$C_2H_3Br_2.CO_2CH_3 + 3CHN_2.CO_2CH_3 = C_5H_7N_2(CO_2CH_3)_2 + 2N_2 + 2CH_2Br(CO_2CH_3).$$

Der auch aus dem entsprechenden Pyrazolinderivat mittels Brom erhältliche Pyrazoldicarbonsäureester wird durch Permanganat in alkal. Lsg. nicht oxydiert, giebt mit $AgNO_3$ ohne Ammoniakzusatz sofort einen weißen Nd. und liefert durch Verseifung mit sehr verd. wss. Natronlauge etc. die *Pyrazol-3,5-dicarbonsäure*, $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$ (F. 287—290° unter Gasentwicklung, weiße Nadeln aus h. W.;

wl. in k. W.; swl. in Chlf., Lg.; ll. in h. W., A., Eg., Ä.). Die 3,5-Stellung der Carboxyle ergiebt sich aus der Unmöglichkeit, ein Anhydrid darzustellen.

Salze der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure: 1. *Übersaures Natronsalz*, $C_5H_2N_2O_4Na + C_5H_4N_2O_4 + 11H_2O$. — 2. *Kalksalz*, $C_5H_2N_2O_4Ca + 5H_2O$ (glzd. Krystalle, aus neutraler Ammonsalzlsg. und $CaCl_2$. — 3. *Bariumsalz*, $C_5H_2N_2O_4Ba + 4H_2O$ (farbl. Prismen aus sd. W.), aus dem Ammonsalz mittels Bariumacetat. — 4. *Silbersalz*, $C_5H_2N_2O_4Ag_2$ (weifser, gallertiger Nd.; unl. in W.; ll. in Ammoniak), mittels $AgNO_3$ aus der schwach ammoniakal. Lsg. — Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht freies *Pyrazol*. (A. **273**. 246—51. 11/2. [14/12. 92.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

Ed. Buchner und **M. Fritsch**, *V. Synthese der Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure. A. Aus Acetylendicarbonsäuremethylester u. Diazoessigmethylester.* Die Ingredienzien reagieren, wie schon (**89**. I. 669) mitgeteilt, unter enormer Wärmeentwicklung und Bildung von *Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäuremethylester* (F. 118°, asymmetrische Krystalle nach W. MUTHMANN). Dieser sehr beständige Ester wird durch rauchende Salpetersäure nur zu *Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure*, $C_6H_4N_2O_6 + 2H_2O$ (F. 233° unter CO_2-Entw.), verseift, welche beim langsamen Erhitzen freies Pyrazol, beim sehr raschen Erhitzen neben diesem die *Pyrazol-4-monocarbonsäure:*

(F. 275° unter Gasentwicklung, harte, gelbl. Prismen aus sd. W.; stark sauer), liefert.

B. *Synthese aus Brommaleïnester und Diazoessigester.* Die Addition erfolgt erst auf dem Wasserbad unter Bildung von zunächst dem Brompyrazolinderivat, welches unter HBr-Entw. etc. neben Bromessigester den Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäuremethylester (F. 118°) giebt. Reaktionsgleichung:

$$C_2HBr(CO_2CH_3)_2 + 2CHN_2(CO_2CH_3) = C_3HN_2(CO_2CH_3)_3 + N_2 + CH_2Br(CO_2CH_3).$$

Dibrombernsteinsäure und Diazoessigester reagieren ebenfalls bei 95—100° unter N-Entw. und führen zu einer Säure vom F. 230° und den Eigenschaften der Pyrazoltricarbonsäure. (A. **273**. 252—56. 11/2. [14/12. 92.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Ed. Buchner u. **M. Fritsch**, VI. *Darstellung und Derivate des freien Pyrazols.* Gröfsere Mengen von Pyrazol werden am besten durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Pyrazoltricarbons. dargestellt (s. vorig. Abh.). Die Ausbeute an reinem Pyrazol (farblose Nadeln aus Lg., Geschmack bitter und unangenehm; beim Erwärmen Pyridingeruch; zeigt nicht die sog. Pyrazolreaktion KNORR's); betrug aus ursprünglich 500 g Äpfelsäure 39 g. — Pyrazol ist schwach basisch, den Mineralsäuren gegenüber einsäurig, die Salze reagieren sauer und dissociieren im Vakuum über Schwefelsäure. Derivate des Pyrazols: 1. *Hydrochlorat*, $C_3H_4N_2.HCl$ (F. 104°, erweicht bei 94°, farbl. Nadeln, sehr hygroskopisch). — 2. *Nitrat*, $C_3H_4N_2.HNO_3$ (F. 148°, weifse Nädelchen), durch Einleiten von gasförmiger, salpetriger Säure in der äth. Lsg. der Base. — 3. *Sulfat*, $(C_3H_4N_2)_2H_2SO_4$ (F. 134°, weifse Krystallmasse aus A., sll. in W., stark saure Rk.). — 4. *Oxalat*, $C_3H_4N_2.C_2H_2O_4$ (F. 192° unter Zers., farblose Nädelchen aus A. und Zusatz von Ä.), aus den äth. Lsgg. der Base und $C_2H_2O_4$. — 5. *Chloroaurat*, $C_3H_4N_2.HCl.AuCl_3$ (eigelber, mikrokrystallinischer Nd.) mittels $AuCl_3$ in HCl. — 6. *Pyrazolpikrat* u. *-chloroplatinat* (BALBIANO **90**. I. 1020). — 7. *Pyrazolnatrium* (farbloser, schleimiger Nd.), aus den konz., alkoh. Lsgg. der Base u. Natriumäthylat. — 8. *Pyrazolsilber*, $C_3H_3N_2Ag$. — 9. *Quecksilberverbindung*, $C_3H_3N_2HgCl$ (weifser Nd., ll. in Salzsäure, unl. in A., sd. W.), mittels $HgCl_2$ und wss. Pyrazollsg. — 10. *n-Methylpyrazol*, $C_3H_3N_2.CH_3$ (schwach gelbliches Öl von starkem Pyridingeruch),

aus Pyrazolsilber und Jodmethyl bei 120° in äth. Lsg. — *Chloroplatinat*, $(C_4H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (F. 196—198° unter Zers., orangegelbe Prismen). — 11. *Jodmethylat des n-Methylpyrazols*, $C_4H_3N_2.CH_3J$ (F. 190°, farblose Prismen aus h. A.), durch Erhitzen (120°, 5 Stunden) von Pyrazol mit 2 Mol. CH_3J unter Ätherzusatz. — 12. Monobrompyrazol, $C_3H_3N_2Br$ (F. 96—97°, glitzernde Blättchen aus sd. W., schwacher Bromoformgeruch), aus wss. Pyrazollsg., Brom und Zusatz von Kalilauge; die Verb. ist noch basisch, liefert z. B. $C_3H_3N_2Br.BrH$, F. 222,5°, farblose Nadeln, $C_3H_3N_2Br.HNO_3$, F. 184—185° u. Zers., ferner bildet dieselbe noch Metallsalze, z. B. $C_3H_2N_2BrAg$, weifs, lichtbeständig. — 13. Monojodpyrazol, $C_3H_3N_2J$ (F. 108,5°, farblose Nädelchen aus Lg.), aus Pyrazolsilber und Jod in äth. Lsg. — 14. Nitropyrazol, $C_3H_3N_3O_2$ (F. 162°, weifse Nadeln aus h. Bzl.), mittels rauch. HNO_3 und rauch. Schwefelsäure. — 15. *Benzoylpyrazol*, wasserhelles Öl, mittels NaOH und Benzoylchlorid. (A. **273**. 256—66. 11/2. [14/12. 92.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

L. Balbiano und **G. Marchetti**, *Synthese der Homologen des 1-Phenylpyrazols*. Nach den Unterss. von HOFMANN (B. **5**. 720; **7**. 526) entstehen aus sekundären Anilinen durch Einw. von Wärme homologe primäre Aniline, indem das Alkoholradikal seine Verb. mit dem N löst und in den Phenylkern eintritt. LADENBURG hat dieselbe Rk. auf Pyridin angewandt und dabei eine Reihe höherer Homologen dieser Base erhalten. Es war daher wichtig, zu untersuchen, ob die Pyrazole, die Alkyljodide addieren können, im stande sind, in ähnlicher Weise durch Erwärmung der quartären Jodide Homologe zu bilden. Vf. wählte zu diesen Verss. das 1-Phenylpyrazol, nicht blofs, weil dieses am leichtesten zu haben ist, sondern weil man auch hoffen durfte, dafs das Methyl seines Jodmethylats bei seiner Umlagerung den Wasserstoff in der Stellung 4 ersetzen würde, der der reaktionsfähigste im Kerne ist. Man würde auf diese Weise das 1-Phenyl-4-methylpyrazol erhalten, das einzige der drei von der Theorie vorausgesehenen Isomeren, das bisher noch nicht erhalten wurde. Der Vers. hat diese Erwartung bestätigt.

Jodmethylat des 1-Phenylpyrazols, $C_3H_3{<}^{N.CH_3.J}_{N.C_6H_5}$. Man erhält die Verb. durch Erwärmung äquimolekularer Mengen von Jodmethyl und 1-Phenylpyrazol auf 100°, sie bildet, aus W. umkrystallisiert, glänzende Blättchen, die bei 178—179° unter Zers. schm., l. in A., unl. in Ä. — *1-Phenyl-4-methylpyrazol*, $C_3H_2.CH_3.N_2.C_6H_5$. Man erwärmt das Jodmethylat erst auf 240°, dann auf 300°. Die Verb. bildet gereinigt eine schwach gelb gefärbte Fl. von aromatischem Geruch, unl. in W., K. 264—266°, bei —15° noch flüssig. In den tiefer siedenden Fraktionen des Rohproduktes suchten Vff. nach den anderen Isomeren des 1-Phenylmethylpyrazols, indem sie dieselben oxydierten. Hierbei wurde nur 1-Phenyl-4-carbopyrazolsäure erhalten, so dafs bewiesen ist, dafs bei der Umlagerung des Methyls im Jodmethylat nur 1-Phenyl-4-methylpyrazol entsteht.

Das *Chloroplatinat*, $(C_3H_2.CH_3.N_2.C_6H_5.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, bildet feine, rotgelbe Nadeln, l. in W., die bei 159—160° unter Zers. schm. Durch Erwärmung geht das Chloroplatinat unter Verlust von 4HCl in *Dichloroplato-1-phenyl-4-methylpyrazol*, $(C_3H.CH_3.N_2.C_6H_5)_2.PtCl_2$, über, ein hellgelbes Pulver. *Jodmethylat*, $C_3H_2.(CH_3).N_2.C_6H_5.CH_3J$. Man erwärmt eine äquimolekulare Menge des Pyrazols u. Jodmethyls auf 100°. Die Verb. bildet Krystalle, die bei 160° schm. Jodäthyl wird von dem 1-Phenyl-4-methylpyrazol nicht addiert, dasselbe verhält sich also in dieser Beziehung wie das 1-Phenyl-3-methylpyrazol.

1-Phenyl-4-carbopyrazolsäure, durch Oxydation des Pyrazols mit Permanganat erhalten, bildet weifse Nadeln, die bei 219—220° schm. Das Silbersalz der Säure, $C_{10}H_8N_2O_2Ag$, wird durch doppelte Zers. zwischen dem Ammoniaksalze und Silber-

UNIVERSITY

nitrat erhalten und bildet einen weifsen, käsigen Nd., der beim Erwärmen braun wird. (RAL. **2**. I. 114—19. [5/2.*].) SACHSSE.

Roland Scholl, *Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihrer Derivate.* In sehr eingehender Weise unterzieht der Vf. die experimentellen Untersuchungen und theoretischen Anschauungen, die über die Fulminate seit ihrer Entdeckung durch HOWARD im Jahre 1800 vorliegen, einer kritischen Besprechung. Drei Gruppen von Rkk. haben eine Zeit lang einen bestimmenden Einfluſs auf die Theorie ausgeübt. 1. Die Bildung von Isocyansäure aus Fulminaten, die die Knallsäure als eine der Isocyansäure verwandte Substanz erscheinen lassen. 2. Die Entstehung wirklicher oder vermeintlicher Nitroverbb., wonach die Knallsäure als Nitrokörper betrachtet wird, z. B. in der KEKULÉ'schen Formel $CN.CH_2.NO_2$. 3. Die Bildung von Hydroxylamin, die in den Fulminaten Oximidoverbb. erkennen läſst. Der Vf. giebt der mit letzterer Anschauung übereinstimmenden STEINER'schen Formel $\begin{matrix}C{=}NOH\\ \|\\ C{=}NOH\end{matrix}$, wonach die Knallsäure ein *Dioximidoäthylen* ist, den Vorzug. Für diese Formel werden folgende Gründe angeführt. Viele Oximsalze sind explosiv. Die Knallsäure zerfällt bei der Einw. von HCl quantitativ in Hydroxylamin und Ameisensäure. Die Entstehung von Chlorcyan und Chlorpikrin bei der Einw. von Chlor auf Knallquecksilber kann so gedeutet werden, daſs aus der Gruppe $=C:NOH$ als Zwischenprod. zuerst $\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}>C:NOH$ entsteht, welches einerseits in Chlorpikrin, andererseits in Chlorcyan übergeht. Die Entstehung von Isocyansäure aus Knallsäure erklärt sich leicht aus der Unbeständigkeit der Gruppe $=C.NOH$, welche, wie schon die BECKMANN'sche Umlagerung ergiebt, sich leicht in die Gruppierung CO.NH umwandelt. Der aus der Knallsäure entstehenden Fulminursäure kann die Formel $HON{=}C<\begin{matrix}NH.CO\\ |\\ NH.CO\end{matrix}$ einer Oximidoparabansäure zugeschrieben, und ihre Entstehung sowie die der übrigen, noch nicht genauer bekannten Umwandlungsprodukte der Knallsäure durch Rkk. der Gruppen C : NOH und CO.NH erklärt werden. Die STEINER'sche Formel giebt auch eine Möglichkeit, die Bildung des durch Addition von Knallsäure und H_2S entstehenden sogen. *Nitrothiacetamids* zu erklären; demselben kann die Formel $\begin{matrix}HS.C{=}NOH\\ |\\ H.C{=}NOH\end{matrix}$ zugeschrieben werden. Das *Dibrom-* und *Dijodnitroacetonitril* können so entstanden sein, daſs bei Einw. von Brom auf Knallquecksilber die Rkk. erfolgen:

$$\begin{matrix}C{=}N{-}O\\ \|\\ C{=}N{-}O\end{matrix}>Hg + Br_2 = HgBr_2 + \begin{matrix}C{=}N{-}O\\ \|\\ C{=}N{-}O\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}C{=}N{-}O\\ \|\\ C{=}N{-}O\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}Br.C{=}N{-}O\\ |\\ Br.C{=}N{-}O\end{matrix}.$$

Die Verb. wäre demnach als *Dibromglyoximhyperoxyd* aufzufassen. Die Entstehung einer Substanz mit doppelter Bindung bei der Oxydation einer gesättigten Verb., des Äthylalkohols, die nach der STEINER'schen Formel angenommen werden müſste, findet ihr Analogon in der von POLECK und THÜMMEL (**89**. II. 1020) beobachteten Bildung von Vinylalkohol bei der Oxydation von Äthyläther durch Wasserstoffsuperoxyd, ozonhaltige Luft oder Chromsäure, sowie in der Entstehung des von COWPER untersuchten Körpers $C_2H_2Hg_2N_2O_3$ bei der Einw. von HNO_3 auf A. und Quecksilbernitrat. Dieses Salz muſs als Doppelverb. von Acetylenqueksilber mit Merkurinitrat aufgefaſst werden von der Formel $HC{\equiv}CH.2HgO.Hg(NO_3)_2$.

In dem experimentellen Teil berichtet der Vf. zunächst über Versuche zur Synthese des *Nitroacetonitrils*, die in der Absicht unternommen wurden, dessen Verschiedenheit von oder Identität mit der Knallsäure nachzuweisen. Die Einw. von Bromcyan auf Natriumnitromethan führte nicht zur Bildung von Nitroacetonitril nach der Gleichung:

$$NaCH_2.NO_2 + BrCN = NaBr + CN.CH_2.NO_2,$$

sondern verlief nach der Gleichung:

$$CH_2NO_2Na + CNBr = NaCN + CH_2NO_2Br$$

unter Bildung von *Monobromnitromethan*. Auch die Rk. zwischen Silbernitrit und Jodacetonitril verlief nicht, wie erwartet worden war, in dem Sinne:

$$CN.CH_2J + AgNO_2 = AgJ + CN.CH_2.NO_2,$$

sondern führte zur Entstehung eines dicken Öles von schwachem Geruch, das K_{12}. 160—162° besitzt. Das durch Erhitzung von Chloracetonitril mit Jodkalium und Methylalkohol auf dem Wasserbade erhaltene *Jodacetonitril* ist ein farbloses, schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, welches zu Thränen reizt u. auf der Haut scharfes Brennen verursacht; K_{12}. 76—77°, K_{720}. unter Zers. 182—184°. Das aus Jodacetonitril und Silbernitrit erhaltene Öl hat nach Analyse und kryoskopischer Unters. die Formel $C_4H_2N_4O_5$, giebt bei Behandlung mit Na in alkoh. Lsg. $NaNO_2$, bei Behandlung mit Benzylamin in Benzollsg. Benzylaminnitrit und enthält also die NO_2-Gruppe. Da der Körper nicht als Säure reagiert, so ist neben der NO_2-Gruppe an demselben C-Atom kein Wasserstoffatom enthalten. Wahrscheinlich entsteht der Körper aus dem ursprünglich gebildeten Nitroacetonitril nach der Gleichung:

$$NO_2.CH_2.CN + ON.CH_2CN = H_2O + NO_2.C(CN)=N(=O)-CH_2.CN.$$

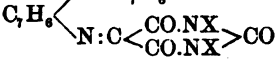
Neben dem Öl vom K_{12}. 160—162° entsteht ein krystallinischer, noch nicht genauer untersuchter Körper, der F. 72—73° und die Zus. $C_3H_2N_2O$ besitzt. Da Nitroacetonitril andere Umsetzungsprodukte liefert als die Knallsäure, so kann es mit letzterer nicht identisch sein.

Über die Darstellung und Eigenschaften des *Monophenylglyoximhyperoxyds*, $C_6H_5.C:N.O$ / $H.C:N.O$, ist schon **91**. I. 144 berichtet worden, über das *Formoxim*, $H_2C{:}NOH$ und sein Polymeres **91**. I. 614, über die *Umwandlung von Knallsäure in Acetylisocyansäure* durch Einw. von Acetylchlorid auf Knallquecksilber **91**. I. 137. (Vgl. auch Hollemann **90**. II. 878 und **91**. I. 314.) Verss. mit *Dibrom-* und *Dijodnitroacetonitril* ergaben, dafs dieselben nach kryoskopischer Unters. die Formeln $C_2N_2O_2Br_2$, resp. $C_2N_2O_2J_2$ besitzen. Wäre Dibromnitroacetonitril ein direktes Substitutionsprodukt der Knallsäure, so könnte es durch Behandlung mit Na ein Fulminat geben. Es bildet sich aber kein solches bei Behandlung des Körpers mit Natrium in W. H_2S lagert das Dibromnitroacetonitril nicht an. Bei Erhitzung mit HCl zerfällt es in viel HBr, wenig NH_3, viel *Hydroxylamin* u. einer 55,43% des Gesamtkohlenstoffs des Dibromnitroacetonitrils entsprechenden Menge *Oxalsäure*. Das Dibromnitroacetonitril kann demnach kein direktes Substitutionsprodukt des Knallquecksilbers sein; wahrscheinlich hat es die Formel $Br.C{=}N{-}O$ / $Br.C{=}N{-}O$. (Habilitationsschrift. Zürich. Polytechnikum. München u. Leipzig 1893. Einges. v. Vf.) Bodländer.

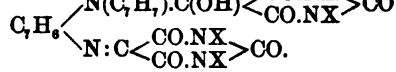
de Forcrand, *Alkalische Phenate.* Bei der Darst. der alkal. Phenate durch Lsg. von Natrium oder Kalium in Phenol ist die Wirkung gewöhnlich keine ganz vollständige, und es scheiden sich Krystalle von Verbb. von Phenaten mit Phenol ab, die Vf. *Polyphenolverbindungen* nennt. Die Trennung dieser Verbb. von einander ist schwierig, und Vf. hat daher zu ihrer Charakterisierung thermische Erscheinungen benutzt. Aus diesen Unterss. geht hervor, dafs zwischen dem K-Phenat, $C_{12}H_5KO_2$, und dem Phenol nur eine Verb., $C_{12}H_5KO_2.3C_{12}H_6O_2$, besteht, die sich mit einer Wärmeentwicklung von +10,14 Cal. oder von +3,38 Cal. pro Mol. Phenol bildet. Zwischen dem Na-Phenat und dem Phenol bestehen dagegen zwei Verbb., nämlich $C_{12}H_5NaO_2.3C_{12}H_6O_2$ u. $C_{12}H_5NaO_2.6C_{12}H_6O_2$, die sich mit einer Wärmeentwicklung von 6,88 (2,29 pro Mol.), bezw. von 8,57 Cal. (1,43 pro Mol.) bilden. (Cr. **116**. 586 bis 588. [13/3.*].) SACHSSE.

W. Königs und **E. Wagstaffe**, *Über Kondensationen von Chloral und Butylchloral mit Aceton und Acetophenon* (vergl. **92**. I. 621). *Chloralaceton*, $CCl_3.CHOH.CH_2.CO.CH_3$, rhombische Pyramiden aus Lg.; *Chloracetoxim*, $CCl_3.CHOH.CH_2.C(NOH).CH_3$, F. 95—105°; *β-Acetylakrylsäure*, $CH_3.CO.CH : CH.COOH$, aus Chloralaceton beim Kochen mit Soda, F. 125—126°; *Chloralacetophenon* krystallisiert monosymmetrisch. Hypnotisch wirken diese Verbindungen nicht. *Chloralacetophenonoxim*, $C_{10}H_{10}NCl_3O_2$, Schuppen aus verd. A., F. 135—137°; *Chloralacetophenonphenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_2Cl_3O$, F. 156—158°. Br verwandelt Chloralacetophenon in zwei Verbb., $C_{10}H_8BrCl_3O_2$, F. 105° und F. 152°, letztere in Lg. weniger l. *Phenyl-γ-keto-α-oxybuttersäure*, $COOH.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$, Nadeln aus h. Chlf., F. 125—126°; beim Kochen mit Alkali wird Acetophenon abgespalten; *β-Benzoylakrylsäure*, $COOH.CH : CH.CO.C_6H_5$, aus der vorigen beim 4-stünd. Stehen mit 16 Tln. H_2SO_4 in Eiswasser ist von PECHMANN beschrieben. *Butylchloralacetophenon*, $CH_3.CHCl.CCl_3.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$, Prismen aus 60%igem A., F. 108—110°; *Trichlorbutylidenacetophenon*, $CH_3.CHCl.CCl_2.CH : CH.CO.C_6H_5$, aus dem vorigen durch H_2SO_4, Täfelchen aus Lg., F. 45—47°. (B. **26**. 554—59. 13/3. [21/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

O. Kühling, *Über die Produkte der Einwirkung von o-Amidoditolylamin auf die Verbindungen der Alloxanreihe.* o-Diamine treten mit Alloxanen zu Alloxazinen zusammen, die den rein aromatischen Azinen ähnlich gebaut, aber keine Basen sind. Wendet man o-Amidoditolylamin an, so reagieren nicht zwei benachbarte Carbonyle, sondern nur die eigentliche Ketogruppe, es entstehen Verbb.:



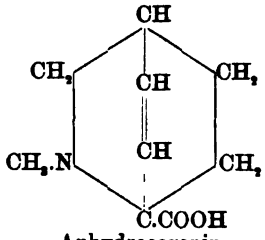
und



Alloxanyl-o-amidoditolylamin, $C_{18}H_{16}N_2O_3$, gelbe Prismen aus Eg. durch A. oder W., F. 252° unter Zers.; *Dialloxanyl-o-amidoditolylamin*, $C_{22}H_{18}N_6O_7$, gelbe Nadeln; *Dimethylalloxanyl-o-amidoditolylamin*, $C_{22}H_{20}N_4O_3$, hellgelbe, mkr. Nadeln, F. 217 bis 218° unter Zers.; *Didimethylalloxanyl-o-amidoditolylamin*, $C_{26}H_{26}N_6O_7$, gelbes, mkr., krystall. Pulver aus sd. Anilin, F. 260° unter Zers. Das Alloxanyl-o-amidoditolylamin scheint in einer zweiten Modifikation, gelblichweifs, F. 242—247° am besten. (B. **26**. 540—45. 13/3. [16/2.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

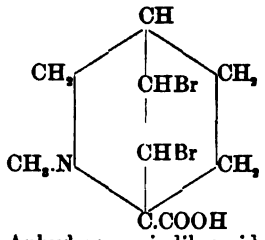
Alfred Einhorn, *Über die Dihydrobenzaldehydreaktion.* Vf. hat **90**. II. 690 mit EICHENGRÜN gezeigt, dafs Anhydroecgonindibromid mit Soda reichlich Dihydrobenzaldehyd liefert. Da nun (S. 609) jetzt dem Anhydroecgonin Formel I zukommt, so sind für den Dihydrobenzaldehyd und die Zwischenprodukte die Formeln VI und II—V wahrscheinlich:

I



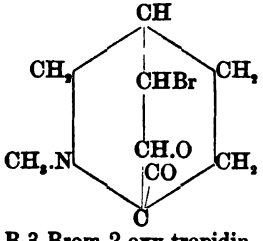
Anhydroecgonin.

II



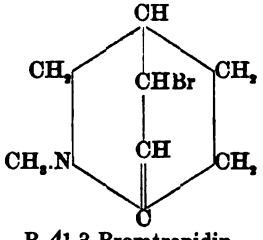
Anhydroecgonindibromid (B2,3dibromtropidin-1-carbonsäure).

III



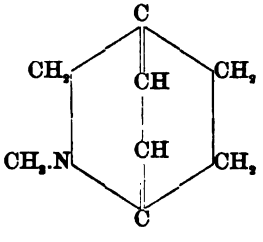
B-3-Brom-2-oxy-tropidin-1-carbonsäurelakton.

IV



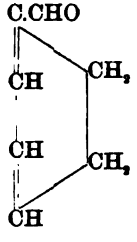
B Δ1,3-Bromtropidin.

V



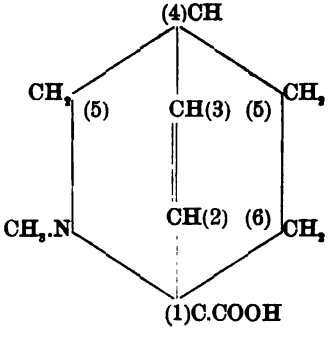
B-Δ1,3-Tropidin.

VI



Δ1,3-Dihydrobenzaldehyd.

VII



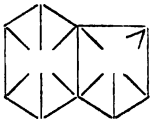
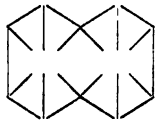
Für die Nomenklatur wird in Anlehnung an BAEYER's Chinolinnomenklatur vorgeschlagen, in den Formeln die Kohlenstoffatome des Benzolrings (Schema VII) mit B1—6 zu bezeichnen, die einzelne CH_2-Gruppe im Piperidinring mit Pip. 5 und den Stickstoff durch n.

Der Dihydrobenzaldehyd wurde durch Oxydation mit Silberoxyd in Dihydrobenzoësäure übergeführt, deren Amid mit dem von HUTCHKINSON dargestellten identisch ist. Mit Br in Chlf. giebt die Säure ein Dibromid, $C_7H_8Br_2O_2$, prismatische Tafeln, F. 166°, und mit Br in Eg. im Rohre ein Tetrabromid, $C_7H_8Br_4O_2$, F. 183°. Durch Reduktion mit Na-Amalgam geht die Säure in ASCHAN's Δ'-Tetrahydrobenzamid (**92**. II. 649) über. (B. **26**. 451—58. 13/3. [28/2.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

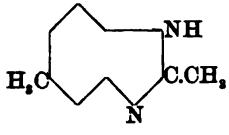
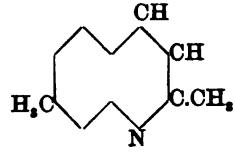
WAGNER.

Eugen Bamberger, *Studien über Imidazole.* Nach der Meinung des Vfs. (**91**. II. 120) ist die Anordnung der inneren Valenzen in fünfgliedrigen Ringsystemen die

nämliche, wie in sechsgliedrigen, und gilt dieses sowohl für monocyklische wie dicyclische Gebilde. Das Valenzsystem wird hierbei in den „Anhydrobasen“ oder „Benzimidazolen“ ebenso als hexazentrisch aufgefaßt wie in den Chinolinbasen:

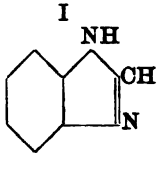
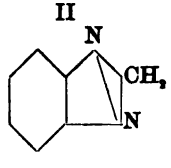



Das Stickstoffatom der Imidogruppe, welche die Stelle zweier Methinradikale des Chinolins vertritt, wird als fünfwertig betrachtet — im Gegensatz zum zweiten dreiwertigen. Letzteres bestimmt die Basicität der Imidazole, während das andere infolge seiner Pentavalenz keine Addenden aufzunehmen vermag. Zur Prüfung dieser Anschauungen war ein genaues Studium der Benzimidazole u. etwaiger Beziehungen derselben zur Chinolingruppe erforderlich, wozu das α_1m-Dimethylbenzimidazol u. m-Methylchinaldin dienten:

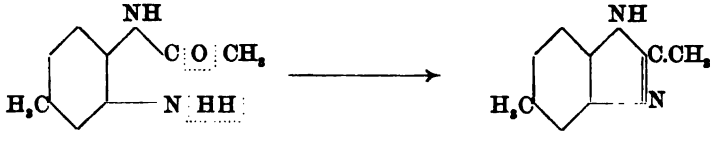
(A. **273**. 267—69. 11/2. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

E. Bamberger und **Jul. Lorenzen**, 1. Abteilung. *Die Konstitution, der Bildungsmodus und die Imidgruppe der Benzimidazole.* 1. Kap. Hinsichtlich der Konstitution der *Benzimidazole* wurde von HOBRECKER, dem Entdecker derselben, die Formel I aufgestellt und seitdem allgemein benutzt. Auffälliger Weise geben diese Verbb. kein Nitrosamin und kein Acylderivat (HÜBNER), sie addieren ferner keine Wasserstoffatome, u. schrieb aus letzterem Grunde OTTO FISCHER (**89**. I. 589) denselben die symmetrische Formel II zu.

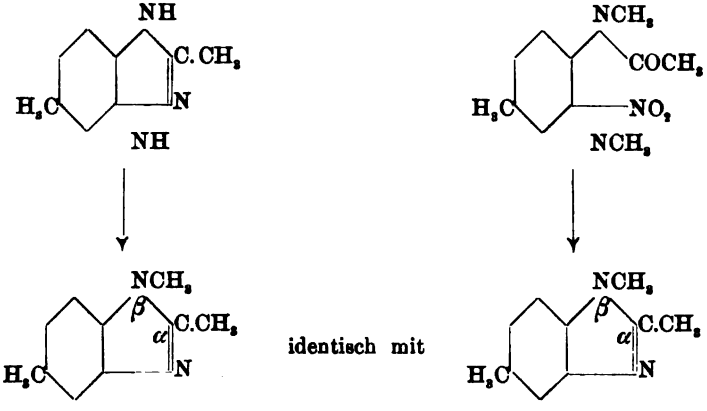



Gegen letztere und für die alte Imidformel sprechen u. a. folgende Gründe: 1. Es ist nicht einzusehen, warum die Bindung der beiden Stickstoffatome nur durch Alkylhaloide u. nicht auch, zumal bei hoher Temperatur, durch nascenten Wasserstoff gelöst werden soll. — 2. Die zwei Stickstoffatome in den Benzimidazolen haben für eine symmetrische Anordnung zu verschiedenartige Funktionen. — 3. Das Stickstoffatom des Imidazolmoleküls verbindet sich mit Säureradikalen und besonders leicht mit Halogenen. — 4. Die am Stickstoff gechlorten Benzimidazole lagern sich leicht um, indem das Halogenatom mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns seinen Platz vertauscht. Die Umlagerungsprodukte mit zweifelloser Imidgruppe sind den ursprünglichen Imidazolen so ähnlich, daß eine verschiedenartige Konstitution ausgeschlossen ist. — 5. Die Benzimidazole bilden Metallderivate, z. B.: $C_6H_4<^{NAg}_{N}>CH$.

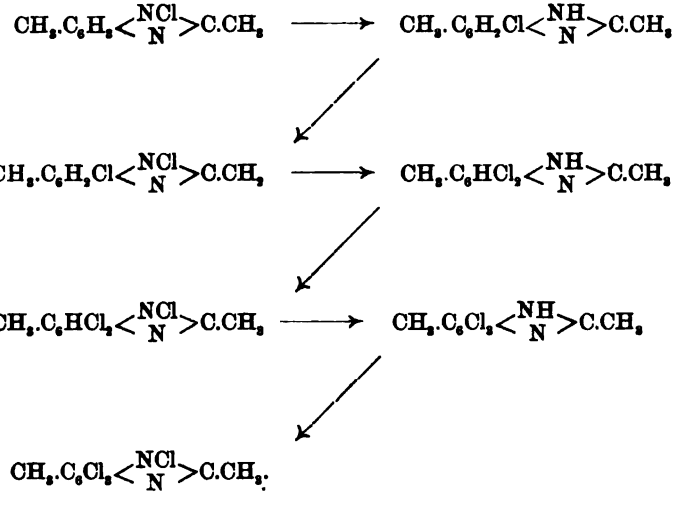
2. Kap. Hinsichtlich der Bildungsweise der *Benzimidazole* ergab sich, daß das Sauerstoffatom des zunächst entstehenden Acyldiamins mit zwei zu einem einzigen Stickstoffatom der Diaminbase gehörenden Wasserstoffatomen als W. austritt:



Nachgewiesen wurde dieser Vorgang auf dem schon von NIEMENTOWSKI eingeschlagenen Wege, indem das aus methyliertem Nitroacettoluid von bekannter Stellung durch Reduktion gewonnene α, β, m-Trimethylbenzimidazol sich mit dem aus Dimethylbenzimidazol durch Methylierung gewonnenen Trimethylderivate als identisch erwies.



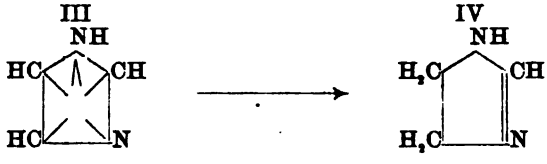
3. Kap. *Verhalten der Imidgruppe in Benzimidazolen.* Die Imidgruppe ist als vierwertiger Atomkomplex zur Addition von Mineralsäuren oder Halogenalkylen nicht befähigt, und scheint das tertäre Stickstoffatom im Imidazolmolekül der Ort der Additionen zu sein. Die Imidogruppe ist in den Benzimidazolen der Träger der sauren Eigenschaften, indem sie u. a. gewissen Ahydrobasen den Charakter von Phenolen, anderen den von Säuren verleiht. Die Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Metalle, ferner durch Halogene ist schon oben erwähnt, und ist bezüglich der letzteren noch hervorzuheben, dafs infolge der Beweglichkeit des am Stickstoff befindlichen Chloratoms durch systematisch wiederholte, alternierende Behandlung mit Chlorkalk u. sd. Bzl. stufenweise die Verbb.:



dargestellt werden können. Das letzte Prod., das Chlorimid des dreifach gechlorten Benzimidazols wird durch sd. Bzl. nicht mehr verändert, da im Benzolkern kein Platz

mehr frei ist. — Das fehlende Additionsvermögen entspricht der Vierwertigkeit der Imidogruppe; dagegen läßt sich noch nicht feststellen, ob andere Eigentümlichkeiten, wie z. B. die Indifferenz gegen nitrosierende Agenzien, auf derselben Ursache beruhen. Die experimentelle Prüfung dieser Frage scheiterte an der Nichtreduktionsfähigkeit der Anhydrobasen, wobei ein Übergang des fünf- in den dreiwertigen Stickstoff stattfinden, und daher die Imidogruppe in den hydrierten Derivaten normales Verhalten zeigen müßte. — Untersucht man in dieser Hinsicht die *Glyoxaline* (III), welche sich zu den Benzimidazolen, wie die Pyridin- zu den Chinolinbasen verhalten, so findet man, daß ihre vierwertig funktionierende Imidogruppe in den hydrierten Verbb. (IV) eine der Formel entsprechende Änderung in den Funktionen zeigt. Im Glyoxalin läßt sich das Wasserstoffatom der Imidogruppe weder durch die Nitrosogruppe, noch durch Säureradikale ersetzen (abnormes Verhalten), während in den Hydroxylglyoxalinen die Eigenschaften der NH-Gruppe normal sind.

Das zweite (dreiwertige) Stickstoffatom in den Benzimidazolen ist der Träger der basischen Eigenschaften. In Analogie zu den Chinolinbasen werden die quaternären Ammoniumbasen der Anhydrobasen durch wss. Alkalien zerlegt, und sind die resultierenden Basen l. in Ä., unl. in k. W.:



Verbb.: A. *Metallsalze:* 1. *Silberverbindungen*, voluminöse, weiße Ndd. durch Zusatz von Silbernitrat zu den mit Ammoniak versetzten alkoh. Lsgg. der Anhydrobasen, z. B. $C_9H_9N_2Ag$, unl. in W. etc. — 2. *Natriumsalz*, $C_9H_9N_2Na$ (weiße Nädelchen; durch W. zersetzlich), aus α,m-Dimethylbenzimidazol und Natriumäthylat in absol.-alkoh. Lsgg. und Zusatz von Ä.; andere Anhydrobasen zeigen diese Zers. durch W. nicht, indem sie sich in wss. Alkalien lösen und durch Säuren wieder abgeschieden werden.

B. *Alkylierungen:* 1. *m,α,β-Trimethylbenzimidazol*, $C_{10}H_{12}N_2$ (F. 141—142°, weiße Prismen aus Bzl., Lg., W.; sublimiert), tertiäre Base, erhalten durch Erhitzen (120 bis 130°, 10 Stunden) von dimethyliertem Amidin (5 g) mit Jodmethyl (20 g) neben ihrem *Jodmethylat*, $C_9H_9N.NCH_3.CH_3J$ (F. 220—221°, flache, glänzende Nadeln). — 2. *α,m-Dimethyl-β-benzylbenzimidazol*, $C_{16}H_{16}N_2$ (F. 144°, diamantglänzende, flache Nadeln aus A. und W., ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in W., Ä., Lg.), durch Lösen von 1 Mol. Amidin u. 1 Atom Natrium in absol. A. und Erwärmen mit 1 Mol. Benzylchlorid, giebt keine Silberverb., liefert das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{16}N_2.HCl)_2PtCl_4$ (diamantglänzende Täfelchen aus A. und etwas HCl). — 3. *α,m-Dimethylbenzimidazol-β-glycinäthyläther*, $C_{13}H_{16}N_2O_2$ (F. 130,5°, seideglänzende Nadeln, Büschel aus h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., l. in h. W., zwl. in k. W.), tertiäre Base, durch Lösen von Amidin (1 Mol.) und Natrium (1 Atom) in absolutem A. und Zusatz von Chloressigäther.

C. *Acylierungen:* 1. *m,α-Dimethyl-β-acetylbenzimidazol*, $C_{11}H_{12}N_2O$ (F. 241—242°, seideglänzende Nadeln aus Bzl. und wenig A.), erhalten von LORENZEN durch Erhitzen (100°, 8 Stunden, Rohr) von Amidinsilber (2 g) und Acetylchlorid (0,8 g) bei Ggw. von Bzl. (10 ccm), wird durch sd. W. verseift. — 2. *β-Benzoylbenzimidazol* (BERLE).

D. *Chlorierungen:* 1. *α,m-Dimethyl-β-chlorbenzimidazol*, $C_9H_9N.NCl$ (F. 92° des Rohproduktes, Flocken aus feinen Nadeln, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., h. Bzl.), mittels Chlorkalk (s. o.). — 2. Einfach gechlortes α,m-Dimethylbenzimidazol, $C_9H_9N_2Cl$

(F. 223°, diamantglänzende Nadeln aus sd. W., verd. A.), aus der vorig. Verb. mittels sd. Bzl. — 3. Chlorimid, $C_9H_8N_2Cl_2$ (F. 103—105°?, ll. in A., Ä. etc., unl. in W.), mittels Chlorkalk aus dem Chloramidin (2). — 4. Zweifach gechlortes α,m-Dimethylbenzimidazol, $C_9H_8N_2Cl_2$ (F. 238°, ll. in A., Chlf., swl. in Bzl., Lg., W.), aus der vorigen Verb. mittels sd. Bzl. gemengt mit einfach und dreifach gechlortem Amidin. — 5. Das Chlorimid, $C_9H_7N_2Cl_3$ (F. 120° unter Zers., gelbe Krystallflocken), wird durch sd. Bzl. umgelagert in — 6. Dreifach gechlortes α,m-Dimethylbenzimidazol, $C_9H_7N_2Cl_3$ (F. 304—306°, glasglänzende Prismen aus A., wl. in Bzl., Ä., Lg., fast unl. in W.). — 7. Chlorimid, $C_9H_6N_2Cl_4$ (F. über 310°, krystallinische Flocken aus Bzl. mittels Lg.).

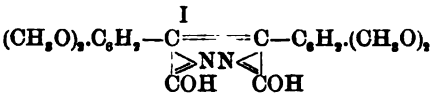
Anhang. *Notiz über Amidine.* Die Molekularstruktur der Amidine unterscheidet sich von jener der Benzimidazole dadurch, daſs in letzteren die beiden Stickstoffatome mit einem zweiwertigen (cyclischen) Atomkomplex, in ersteren mit zwei einwertigen Radikalen verbunden sind, welche Ähnlichkeit der Struktur auch dem ähnlichen Verhalten entspricht:

Benzimidazol Amidin

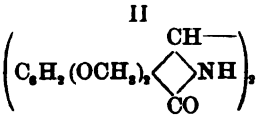
Die Amidine geben Silbersalze (weiſse Ndd., unl. in W., NH_3, A.), und kondensiert sich das Äthenyldiphenylamidin (1 Mol.), wie die α-methylierten Benzimidazole mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) bei 135—145° zu einem gelben Farbstoff, $C_{22}H_{16}N_2O_2$ (F. 170—172°, diamantglänzende, durchsichtige gelbe Prismen aus sd. A.), wobei als Nebenprodukte unter Ersatz der Phenylimidogruppe durch Sauerstoff Acetanilid und Phtalanil (F. 204°) auftreten. — Methenyldiphenylamidin, $C_6H_5NH{-}CH{=}NC_6H_5$, gab mit Phtalsäureanhydrid nur Phtalanil und Formanilid. (A. **273**. 269—302. 11/2. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

C. Liebermann und **A. Bistrzycki**, *Über die Einwirkung des Ammoniaks und des Hydrazins auf Opian- und Phtalaldehydsäure.* Opian- und Phtalaldehydsäure zeigen bekanntlich groſse Neigung zu Ringbildungen, bei denen die in o-Stellung befindlichen Carboxyl- und Aldehydgruppen beteiligt sind. Schon NH_3 bewirkt Ringbildung, ebenso Hydrazin, mit Phenylhydrazin waren schon früher die Phtalazine erhalten. Aus Opiansäure entsteht durch Hydrazin *Dimethoxylphtalazon* (*Opiazon*), $(CH_3O)_2.C_6H_2{<}^{CO:NH}_{CH:\dot{N}} + H_2O$, Nadeln, F. 162°; *Acetylopiazon*, $C_{12}H_{12}N_2O_4$, Nadeln aus Bzl., F. 158—159°; *Dichlordihydroopiazin*, $C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_2$, F. 260° u. Zers.; *Monochloropiazin*, $C_{10}H_9ClN_2O_2$, F. 152°; *Diopianhydrazonsäureanhydrid*, $C_{20}H_{16}N_2O_7$, F. 225°, entsteht beim Kochen der Lsgg. von Opiansäure und Hydrazin. Ähnlich verläuft die Rk. bei der Phtalaldehydsäure, man erhält *Phtalazon*, $C_6H_4{<}^{CO.NH}_{CH:\dot{N}}$, Nadeln aus W., F. 183—184°; *Phtalazonsilber*, $C_8H_5N_2AgO$, mkr. Nadeln; *Acetylphtalazon*, $C_{10}H_8N_2O_2$, Prismen aus Bzl., F. 132—133°; *Diphtalaldehydhydrazonsäure*, $\begin{pmatrix}N:\\ |\\ N:\end{pmatrix}(CH.C_6H_4COOH)_2$, F. 211°, geht beim Kochen mit W. in Phtalazon über. — Ammoniak — in methylalkohol. Lsg. — wirkt auf die Säuren auch unter Ringbildung ein, doch tritt gleichzeitig Kondensation zweier Moleküle ein. Man erhält aus Opiansäure *Bisdimethoxylmetaindolon*, I, unl. in Eg. u. *Tetramethoxyldihydrodiphtalyldiimid*, II, l. in Eg., hellgelbe Nädelchen aus Eg. durch Ä., aufserdem entsteht noch eine Säure, die WÖHLER's *Xanthogensäure* zu sein scheint, ebenso wie von WÖHLER nicht rein erhalten wurde und vielleicht Imidoopiansäure ist.

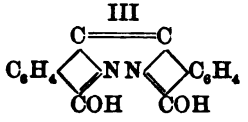
I



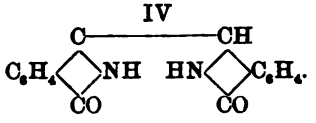
II



III



IV



Entsprechend entsteht aus Phtalaldehydsäure das *Bismetaindolon*, III, mkr. Prismen aus viel Eg., u. *Dihydrodiphtalyldiimid*, IV, Nadeln aus Eg., F. 284° u. Zers. Aus Diphtalid entsteht durch methylalkohol. Ammon ziemlich glatt das bekannte *Diphtalylmonimid*. (B. **26**. 531—40. 13/3. [13/2.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

Oechsner de Coninck, *Isomerie der Amidobenzoësäuren*. Vf. hat seine Löslichkeitsbestimmungen der Amidobenzoësäuren mit neutralen Lösungsmitteln fortgesetzt. 1. *Leichtes Ligroin* (K. 35—65°), keine Lösung zwischen 0° und + 13°. 2. *Reines Benzol*. Zwischen 0° und 11,5° wurde die m-Säure nicht gelöst, bei 12,8° l. 10 ccm 0,006 g der p-Säure u. bei 11,4° 0,018 g der o-Säure. Die folgende Tabelle giebt die Löslichkeit 3. in *Schwefelkohlenstoff* u. 4. in *Essigäther*, wobei α die Menge Säure in Grammen bedeutet, die sich in 2 Stunden in 10 ccm des Lösungsmittels gelöst hat, und t die Temperatur angiebt:

	Schwefelkohlenstoff			Essigäther		
	o	m	p	o	m	p
t	+10,9°	+10,8°	+9,5°	+10°	+10,8°	+9,5°
α	0,02	0,002	0,001	1,169	0,1124	0,7048

Die nächste Tabelle giebt endlich die Löslichkeit der drei Säuren in W.

o-Säure		m-Säure		p-Säure	
t	α	t	α	t	α
+13,8°	0,0350	+13,6°	0,0560	+12,3°	0,0333
+13,1	0,0345	+13,6	0,0570	+12,7	0,0335
+13,6	0,0352	+13,7	0,0573	+12,8	0,0340
+12,2	0,0340	+14,2	0,0580	+12,5	0,0338
+12,5	0,0340	+14,7	0,0584		
+12,6	0,0341	+14,9	0,0590		

(Cr. **116**. 588—91. [13/3.*].) SACHSSE.

Eug. Bamberger und **Ludwig Storch**, *Das Verhalten des Diazobenzols gegen Ferricyankalium*. Die Verss. wurden anläßlich derer über die Einw. von alkal. Diazobenzol auf Aldehyde und Ketone unternommen. Da bei dieser Rk., wenn es anders möglich, stets Hydrazone entstehen, so war es möglich, die alkal. Lsg. enthalte eine Nitrosoverb. $C_6H_5.NH.NO$ und nicht $C_6H_5.NH:NOH$. Oxydiert man sorgfältigst diazotierte Lsg. von 10 g Anilin — sie darf mit Na-Acetat kein Diazoamidobenzol liefern — mit 71 g Ferricyankalium (2 Mol.), die man mit 120 g 20%ig. NaOH-Lauge unter guter Kühlung zufließen läßt, und erhält noch — etwa 70—80 Stunden — auf 0°, bis mit „R-Salz“ kein Diazobenzol mehr nachweisbar ist, so erhält

man, nach event. Filtrieren, durch mehrmaliges Ausziehen mit nicht zu viel Ä., so erhält man etwa 1% Ausbeute an *Nitrosobenzol*, $C_6H_5.NO$, Tafeln oder Prismen, anscheinend monoklin, F. 67,5—68°, die Fl. ist grün, ebenso die Lsgg. Die äth. Lsg. wird unterhalb +5 zuletzt im Dampfstrom verdunstet, das Nitrosobenzol setzt sich im Kühler u. Dampfdestillat beim Stehen ab. Die Verb. zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Rk., die Verb. riecht intensiv nach Senföl, bezw. Cyansäure. Die Bildung erinnert an die Rückbildung von Aldehyden und Ketonen aus ihren Oximen durch $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder Amylnitrit nach $RR'.C:NOH + H_2O = RR':CO + NH_2OH$. Hydroxylamin wird durch Ferricyankalium unter Bildung von N_2O_3 zerstört, diese war reichlich entstanden. Läfst man das Reaktionsprodukt länger als angegeben stehen, so setzt sich neben etwas Nitrosobenzol auch Azobenzol ab. Sättigt man nach dem Ausäthern mit CO_2 und äthert nochmals aus, so erhält man Nitrobenzol, Azobenzol und Diphenyl. Das Hauptprodukt erhält man aus der mit Kohlensäure neutralisierten Lsg., wenn man sie mit 30%iger H_2SO_4 bei Eiskühlung neutralisiert, bis Kongopapier eben blau wird, ausäthert u. bei 50—60° zuletzt bei gewöhnl. Temp. verdunstet u. aus sd. PAe. krystallisiert, man erhält so 66% vom Anilin an *Diazobenzolsäure*, $C_6H_5.N_2O_2H$, F. 46—46,5° (nächstes Ref). Der Rückstand wird so lange mit 50%iger H_2SO_4 versetzt, als noch Abscheidung erfolgt, sie enthält die meiste in der Rk. gebildete Ferrocyanwasserstoffsäure. Man l. eventuell nach Trocknen auf unglasiertem Porzellan in A., filtriert und fällt mit 2 Teilen Ä., l. in W., neutralisiert mit aufgeschlemmtem $BaCO_3$, wodurch Ferrocyanbarium abgeschieden wird, filtriert und fällt mit A. dessen Rest und verdunstet im Vakuum. Hierbei bleibt ein sehr hygroskopischer Lack, das Ba-Salz der *Monophenylferrocyanwasserstoffsäure*. Diese und ihre den Verbb. der Ferrocyanwasserstoffsäure selbst ganz ähnlichen Salze, geben mit NaOH-Lauge Isonitril. Hiernach könnte die Phenylferrocyanwasserstoffsäure die Gruppe C_6H_5N enthalten u. die Ferrocyanwasserstoffsäure selbst Imidgruppen. (B. **26**. 471—81. 13/3. [2/3.] München. Lab. der Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Eug. Bamberger und **K. Landsteiner**, *Das Verhalten des Diazobenzols gegen Kaliumpermanganat.* Man erhält: Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Diphenyl, Azobenzol, Phenylisonitril und als Hauptprodukt Diazobenzolsäure. Es entsteht mehr Azobenzol und weniger Nitrosobenzol als bei der Oxydation mit Ferricyankalium (s. oben) Diazobenzolsäure liefert $C_6H_5N_2O_2Ag$, Nadeln aus sd. W., $(C_6H_5N_2O_2)_2Pb$, Nadeln aus sd. W., $(C_6H_5N_2O_2)_2Ba + 2H_2O$, Blättchen oder Nadeln aus sd. W. Beim Erhitzen entsteht Nitrosobenzol, Stickstoff, CO_2, o-Nitranilin, o-Nitrophenol, p-Nitranilin, p-Nitrophenol, diese Basen und Phenole entstehen auch beim Kochen der Toluollsg., Nitrosobenzol bildet sich hierbei nicht, die sd. Benzollsg. verändert sich nicht. Mineralsäuren verändern die Diazobenzolsäure äufserst leicht, es entsteht o- und p-Nitranilin, ersteres so stark vorwiegend, dafs man den Weg zur Darst. des Körpers anraten kann. Auch beide Nitrophenole entstehen, aber in sehr geringer Menge. Auch etwas salpetrige Säure entsteht. Alkali verändert die Lsg. der Säure auch beim Kochen nicht. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Anilin. — Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure liefert die Diazobenzolsäure Ammoniak, Anilin u. Diphenyl, sowie ein noch zu untersuchendes Harz, das Hauptprodukt ist Diazobenzol. — Die Spaltbarkeit der Verb. in Anilin und salpetriger Säure, dann die Umlagerung zu Nitranilinen, läfst in ihr das einfachste Nitramin sehen, $C_6H_5NH.NO_2$. (B. **26**. 482 bis 495. 13/3. [2/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Zur Kenntnis der Substanzen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten.* (B. **26**. 527—31. — C. **93**. I. 607.) ARENDT.

James Walker, *Zur Konstitution der Camphersäure.* Vf. betrachtet als feststehend, dafs die Camphersäure eine echte Dicarbonsäure ist, und zeigt, dafs sie auch bei der Elektrolyse sich so verhält. Die Lsg. des o-Äthylnatriumcamphorats — aus

Anhydrid und Äthylat dargestellt — liefert bei der Elektrolyse zwei neue Säuren, einmal die Dicarbonsäure, $C_{16}H_{28}(COOH)_2$, ferner die ungesättigte Säure $C_8H_{13}.COOH$, K. 240—242°. Ihr Dibromid, $C_8H_{13}Br_2COOH$, F. 110°, giebt, im h. W. verteilt und mit NH_3 versetzt, während kurzer Zeit eine klare Lsg., die sich bald unter Abscheidung der Verb. $C_8H_{13}Br$ und CO_2-Entw. trübt. Soda wirkt so in der Kälte. So zersetzen sich nach FITTIG nur die Salze der α-β-Dibromsäuren, u. hierauf mufs man bei der Diskussion der Camphersäureformel Rücksicht nehmen. Da bei der Elektrolyse das Carboxyl mit einem H-Atom des β-Kohlenstoffatoms des Anions austritt, also im allgemeinen aus $R_2HC.CR_2.COO$ der ungesättigte Körper $R_2C:CR_2$ entsteht, und nur eine α-β-ungesättigte Säure entstehen kann, wenn die beiden Carboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen sich befinden, so folgt, dafs zwar die Camphersäure wie die Bernsteinsäure die Carboxyle an benachbarten C-Atomen hat, dafs aber die BALLO'sche Formel I:

I $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2.C.COOH \\ CH_2.C.COOH \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ II $\begin{matrix} H \\ .C.COOH \\ .C.COOH \end{matrix}$

doch nicht richtig ist, weil sie nur eine β-γ-ungesättigte Säure liefern kann. Die Camphersäure mufs die Gruppe II enthalten. COLLIE's Formel (**92**. I. 778) entspricht dieser Forderung, nach ihr ist die Camphersäure ein Hexamethylenderivat. (B. **26**. 458—61. 13/3. [20/2.] London. Univ.-College.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alfred Koch, *Über Verschlufs- und Lüftungseinrichtungen für reine Kulturen.* Watte ist ein unsicheres Verschlufsmaterial für Kulturen, da im Brütschrank sich leicht Schimmelpilze auf ihr entwickeln und die Kulturen verunreinigen können. Wenn man zum Aufsammeln produzierter Gase ein mit Watte gefülltes Gasableitungsrohr verwendet, das man auf das Kulturgefäfs aufsetzt, so kondensieren sich in diesem Rohre die aus der Kultur entwickelten Wasserdämpfe noch leichter und vermehren den gedachten Übelstand noch mehr. Daher schliefst Vf. für letztere Zwecke die Kultur mit Hilfe einer kleinen Menge einer antiseptisch wirkenden Fl. ab, indem die Kulturkolben mit einem doppelt durchbohrten Korken versehen sind, durch dessen eine Öffnung ein U-förmig gebogenes, an den Schenkeln mit mehreren Kugeln versehenes, mit desinfizierender Fl. beschicktes Rohr geht. Die 2. Öffnung enthält ein kurzes Glasrohr, durch welches die Impfung des Nährmaterials erfolgt. Dasselbe ist mit Watte u. Siegellack verschlossen. Bei Anlegung anaërober Kulturen leitet man den Wasserstoff durch das Kugelrohr hindurch. Um Luft während des Wachstums der Mikroorganismen durch die Nährfl. zu leiten, bringt man noch ein zweites U-förmiges Kugelrohr an, dessen kapillar ausgezogene Spitze bis in das Nährmedium hineinreicht.

Vf. beschreibt alsdann eine Vorrichtung, die es gestattet, monatelang den Kulturen Luft zuzuführen. Dieselbe benutzt das Prinzip, durch einen kontinuierlich langsam zufliefsenden Wasserstrom Luft aus einer Flasche zu verdrängen; sobald sich in letzterer das W. bis zu einer gewissen Höhe angesammelt hat, tritt ein Heber automatisch in Wirksamkeit und entleert die Flasche, so dafs die Lüftung nicht unterbrochen zu werden braucht. (CBk. **13**. 252—56. 1/3. [22/1.] Göttingen. Pflanzenphysiol. Inst.) PROSKAUER.

R. Wurtz u. **Leudet**, *Untersuchungen über die pathogene Wirkung des Milchsäurebacillus.* Das von ESCHERICH für sein Bacterium lactis aërogenes als charakteristisch aufgestellte Merkmal — Gärung bei Luftabschlufs — kommt auch den Milchsäurebacillen zu; beide Formen sind also identisch. Mit diesen Bacillen geimpfte Tiere starben nach kurzer Zeit unter starker Diarrhöe, Abmagerung und pathologischen

Veränderungen des Magens u. Darmes. Dieselben Veränderungen, nur in geringerer Intensität, fanden sich nach Injektion der sterilisierten Kulturen. Die heftige toxische Wirkung scheint von dem Gehalt des Nährbodens an Eiweifskörpern abhängig zu sein, wie die viel geringere Pathogenität der in eiweifsfreien Medien gezüchteten Bacillen zeigt. Sie wird durch starke Erhitzung zwar abgeschwächt, ist jedoch resistent. Bei der Züchtung auf peptonhaltiger Bouillon oder alkal. Peptonlsgg. wird die Rk. der Kultur immer stärker alkal., indem sich Ammoniak u. andere fötide Substanzen bilden; die Indolreaktion fiel negativ aus. (Arch. Méd. exéprim. et d'Anat. pathol. **3**. Nr. 4; CBk. **13**. 275—76.) PROSKAUER.

Löffler, *Zum Nachweis der Cholerabakterien im Wasser.* Der Nachweis von Cholerakeimen im W. ist deshalb ein so schwieriger, weil darin eine grofse Menge saprophytischer Bakterien vorhanden sind. Bei manchen pathogenen Keimen, z. B. Tuberkel-, Mäuseseptikämiebacillen, würde auch in diesem Falle der Nachweis gelingen, denn man hat bei diesen im Tierexperiment ein aufserordentlich empfindliches Reagens; aufserdem zeichnen sich einzelne der letzteren durch ein charakteristisches Verhalten zu Farbstoffen aus. Die Cholerabakterien haben aber keine besonderen färberischen Eigenschaften, auch das Tierexperiment ist zu ihrer Auffindung nicht verwendbar (letzteres höchstens nur dann, wenn man einen kommaartigen Bacillus aus W. als Reinkultur isoliert, und dann durch seine Pathogenität und die pathologischen Veränderungen, die er im Tierkörper hervorruft, als Cholerabacillus diagnostizieren will. D. Ref.). Noch mehr erschwert wird das Auffinden der Cholerakeime im W. durch den Umstand, dafs es eine Menge kommaförmiger Bakterien giebt, die den ersteren sehr ähnlich sind. Wir sind beim Nachweis auf die Kulturmethode in Gelatine (Aussehen junger Kolonieen) angewiesen, mit Hilfe deren die Unterscheidung von anderen Arten gelingt. Es ist bei den geringen Mengen von W., die man zur Unters. anwenden kann, nur als Zufall zu bezeichnen, wenn man darin Cholerabacillen nachzuweisen vermag, u. besonders in den Fällen, wo nur wenige von diesen und sehr zahlreiche andere Bakterien gegenwärtig sind. Sind sie in gröfserer Zahl vorhanden, was wohl nur in stromfreien, stagnierenden, mit Dejektionen stark verunreinigten Wässern der Fall sein wird, so ist ihre Auffindung leichter, wie dies die positiven Unterss. von KOCH im W. des indischen Tanks Saheb Bagan, von FRAENKEL im W. des Duisburger Hafens und von LUBARSCH im Bilgewasser eines Elbkahnes beweisen. Vf. konnte auch in einem Brunnenwasser, das wahrscheinlich erst im Hause der an Cholera erkrankten Personen infiziert worden war, Kommabacillen auffinden.

Will man grofse Mengen W. verwenden, so verfährt man ähnlich wie HEIM (**92**. II. 725). Vf. setzt zu 200 ccm des zu untersuchenden W. 10 ccm alkal. Peptonbouillon hinzu u. stellt diese Mischung 24 Stdn. lang in den Brütschrank. Hierbei entwickeln sich die in dem betreffenden W. vorhandenen Kommaformen auf der Oberfläche der Fl. in üppigster Weise; darauf gieſst man Platten mit Gelatine. Mit diesem Verf. gelang es, noch eine weitere Kommaart rein zu kultivieren, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Cholerabakterien hat, sich aber doch durch ihre Wachstumserscheinungen auf Gelatineplatten unterscheiden läfst. Erschwerend für die Unterscheidung ist, dafs die echten Cholerabakterien in verschieden zubereiteten, namentlich verschieden alkalisierten Nährgelatinen kleine Verschiedenheiten darbieten. Dieser Umstand macht das Anlegen von Parallelkulturen mit echten Bacillen notwendig. Trotz dieser Schwierigkeit die Choleravibrionen im W. zu entdecken, wird die häufige Verbreitung der Cholerabakterien durch das Trink- und Gebrauchswasser in keiner Weise in Zweifel gestellt. (DMW. **19**. 263—65. 16/3. [2/12.* 92.] Greifswalder Med.-Ver.) PROSKAUER.

A. Peré, *Beitrag zur Biologie des Bacterium coli commune und des Typhusbacillus.* Das Bact. coli comm. zeigt in Bouillon bei Zusatz von Syntonin, Pepton,

Glykose und Dextrin aufserordentlich schnelles Wachstum; bei Ggw. von Rohr- und Milchzucker wächst es langsamer, während der Typhusbacillus bei Anwesenheit genannter Kohlehydrate in seiner Entwicklung auffallend gehemmt wird. In Eiweifsnährmedien tritt bei Kultivierung dieser beiden Bakterien für kurze Zeit saure, dann alkal. Rk. auf. In frischer Fleischbouillon ruft das Wachstum des Bact. coli comm. nur saure Rk. hervor, dasjenige des Typhusbacillus nach 5 Tagen alkal. Rk. Indol wird in allen denjenigen Fällen gebildet, wo das erstere Bacterium bei Ggw. von Pepton oder von Eiweifs in Begleitung von Fermenten, welche dieses peptonisieren, kultiviert wird. Bact. coli comm. vermag auch in peptonhaltigen Nährlsgg. die Glykosen und Saccharosen zu zerlegen, sehr leicht namentlich bei ungehindertem Zutritt der atmosphärischen Luft. Der Typhusbacillus giebt weder unter den angeführten Verhältnissen Indolreaktion, noch auch zerlegt er die Zuckerarten, ausgenommen Rohr- und Milchzucker. (AIP. **6**. Nr. 7; CBk. **13**. 285.) PROSKAUER.

R. Heerwagen, *Über die Benutzung von Vaccine zur Prüfung der Wirksamkeit von Desinfektionsmitteln.* Vf. hat eine Reihe der anerkanntesten Desinfektionsmittel auf Lymphe einwirken lassen, um zu sehen, wie sich der Träger der Lymphinfektion zu diesen verhalte. Im strömendem Dampf vorschriftsmäfsig behandelt, verliert Lymphe ihre spezifische Infektionskraft. 5%ige Carbolsäurelsg. hatte ebenso wenig das Vermögen, in kurzer Zeit Vaccine abzutöten, wie Milzbrandsporen. Daher kann man die Carbolsäure nicht für ein praktisch wirksames Gift gegen die Träger der Variola und aller akuten Exantheme ansehen, wenn es sich um Desinfektion der Hände u. dgl. handelt. Selbst das Sublimat, wenn auch von eminenter Desinfektionskraft, ist nicht unbedingt verläfslich, da seine wss. Lsg. in eine trockene Kruste nur schwer eindringt, u. ferner Eiweifskörper, wo man sie nicht vermutet, seine Wirkung aufheben können. Man wird vor der Carbolsäure u. dem Sublimat für obengenannte Krankheiten, sofern die Gegenstände nicht mit Wasserdampf desinfiziert werden können, dem mechanischen Entfernen der Infektionskeime (durch Brot, Schwämme etc.) den Vorzug geben. (ZH. **13**. 387—92. 3/3. Riga.) PROSKAUER.

K. Kresling, *Über die Darstellung und die Zusammensetzung des Malleïns.* Um recht virulente Kulturen von Rotzbacillen auf Kartoffeln zu züchten, wäscht man mittelgrofse Kartoffeln sorgfältig, schält sie, wäscht wieder und legt sie in 0,5 bis 0,7% Natriumdicarbonat enthaltendes W. 1 Stunde lang ein. Dann werden sie in kleinen Doppelschälchen bei 110° im Autoklaven 1 Stde. 50 Min. lang sterilisiert Die Scheiben sind weifs und weich. Nach dem Impfen derselben mit möglichst frischen Rotzreinkulturen stellt man die Schälchen in grofse Schalen, in welchen sich mit 2%ig. Borsäurelsg. getränkte Bimssteinstückchen befinden, und diese wieder in Brutöfen mit 36—36,5° C. Temperatur.

Wenn man die von der Oberfläche der Kartoffelscheiben sorgfältig entfernten Rotzrasen mit W. nach dem Vorgange BUCHNER's (**92**. I. 217 u. RÖMER, **92**. I. 217) auskocht, so erhält man eine wss. Lsg. mit zehnmal soviel Trockensubstanz, als wenn man nach dem ursprünglichen Verf. von HELMANN vorgeht. Trotzdem haben die nach jener Methode gewonnenen Auszüge bei subkutaner Einverleibung keine stärkeren Temperaturerhöhungen hervorgerufen, als die nach HELMANN dargestellten Extrakte. Daraus geht hervor, dafs die spezifische Wirkung des Malleïns nicht abhängt von den Bakterienproteïnen BUCHNER's. Mischt man frische Bakterienrasen mit sterilisiertem W. u. filtriert, ohne vorher zu erhitzen, durch ein KITASATO'sches Porzellanfilter, so findet man das Filtrat, obwohl es nur geringe Mengen von organ. Stoffen enthält (0,204%), sehr wirksam. Um also das Malleïn in sehr wirksamer Form zu erhalten, wurden von Kartoffeln abgekratzte, 14-tägige Kulturen in 9 Tln. W. verteilt, so dafs eine Emulsion entstand, 24 Stunden darin stehen gelassen, auf 110° im Autoklaven 15 Min. lang erwärmt und dann durch ein Chamberlandfilter

abgesaugt. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade bei möglichst niederer Temperatur ein, fügt 30% Glycerin hinzu und sterilisiert nochmals. Extrahiert man die Bacillen mit einer 5%igen Glycerinlsg., so gewinnt man ein Extrakt von gleicher Wirkung, wie bei Anwendung von reinem W.

Die chemische Zus. der Rotzbacillen ist folgende. Sie hinterlassen, bei 110° getrocknet, 22,78—24,86% Trockensubstanz, die um so höher ausfällt, je älter die untersuchten Kulturen sind. Die Bacillen enthalten 6,67% Asche von schwach alkal. Rk., mit viel P_2O_5, Kalium, Natrium, SO_3, Spuren von Eisen und Chloriden. Bei 100° getrocknet, geben sie an Ä. 2,84% l. Substanz ab; A. absol. l. 3,87% auf. Von dem alkoh. Auszug sind 82,9% in absol. Ä. l. Der wss. Auszug der Bacillen enthält 25,75% Trockensubstanz. Das äther. Extrakt enthält ein Fett von gelber Farbe und Butterkonsistenz, F. ca. 40°; es ist aschehaltig u. entwickelt, mit Natronlauge erhitzt, Trimethylamingeruch enthält also Lecithin. Nach der Verseifung des Fettes restiert ein Fettalkohol, wahrscheinlich Cholesterin. Da seine Menge zu gering war, konnte eine Rk. nicht angestellt werden. Die Säure liefert ein in Ä. l. Bleisalz und scheint Ölsäure zu sein. — Die wss. Lsg. ist braun und enthält viel Eiweifskörper von den Eigenschaften der Albuminoide. Die Rk. des Malleïns ist nie alkalisch, sondern entweder neutral oder sehr schwach sauer. Das Aufsuchen von Alkaloiden ist wegen der Ggw. von Albuminen schwierig, hat auch für die therapeutische Verwendung des Mittels keinen Zweck. Die wirksame Substanz des Malleïns ist zum Teil dialysierbar. A. fällt nur wenig aus demselben heraus; der Nd. enthält 12,33% N, 47,46% C und 7,72% H. Die mit A. aus dem Malleïn erhaltenen Fällungen haben ebenfalls keine praktische Bedeutung. Die wss. Lsg. der Rotzbacillen enthält auch Peptone und Albumosen, ebenso Verbb. aus der Xanthinreihe (Xanthin, Guanin), ferner Tyrosin, Butters. und äther. riechende Stoffe. Indol und Phenol bildet der Rotzbacillus auf der Kartoffel nicht.

Vf. giebt schliefslich Vorschriften für die therapeutische Verwendung des Malleïns. (Arch. des Sciences biolog. **1**. 711—43. Petersburg. Kaiserl. Inst. f. experim. Med.)

PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Eugène Mesnard, *Riechstoffe der Orchideen.* Blüten verschiedener Orchideen zeigen bekanntlich einen sehr verschiedenen Geruch, aber auch Blüten derselben Spezies zeigen deutlich verschiedenen Geruch, je nachdem man am Morgen oder Abend, im Lichte oder Schatten etc. beobachtet. Man hat selbst eine bemerkenswerte Periodizität in der Entw. der Riechstoffe gewisser Orchideen bemerken wollen. Die Absicht des Vfs. war es nun, zu untersuchen, wie weit anatomische Besonderheiten oder eine besondere Verteilung der äth. Öle in den Zellen der Blüten die Ursachen dieser Veränderungen im Geruch aufklären könnten. Die Orchideenblüten zeigen indes keine besonderen anatomischen Einrichtungen, durch die sie sich von anderen riechenden Blüten unterschieden. Das Öl findet sich allgemein lokalisiert in den Epidermiszellen der inneren Oberfläche der Blütenblätter. Die Entstehung des Riechstoffes wird wahrscheinlich bewirkt durch die Oxydation des äth. Öles, die wieder durch das Licht begünstigt wird. Durch zu starke Lichtwirkung wird aber wahrscheinlich wieder die Zufuhr von Ersatzstoffen vermindert, so dafs man auf diese Weise sich etwa eine Vorstellung von einer gewissen Periodizität dieser Entw. von Riechstoffen bilden kann. (Cr. **116**. 526—29. [6/3.*].)

SACHSSE.

Rudolf Giessler, *Die Lokalisation der Oxalsäure in der Pflanze.* Nach den Unterss. von STAHL mufs eine Reihe von Pflanzenstoffen, über deren Bedeutung sonst wenig bekannt ist, als Schutzmittel der Pflanze gegen Tierfrafs betrachtet

werden, und hierzu gehört auch die Oxalsäure. Faſst man die Lokalisation dieser Schutzstoffe ins Auge, so begegnet man der wichtigen Thatsache, daſs die Ablagerung für viele derselben in den Geweben eine periphere ist. Die Verteilung der Oxalsäure in der Pflanze ist von diesem Gesichtspunkte aus noch nicht näher untersucht worden, und Vf. hat sich daher die Aufgabe gestellt, ihr Auftreten innerhalb des Pflanzenkörpers zu untersuchen und festzustellen, in wie weit die gefundenen Thatsachen mit der Schutzmittelfunktion der Oxalsäure in Einklang zu bringen sind. Die an Rumex-, Begonia- und Oxalisarten durchgeführte Unters. ergab, daſs die Lokalisation der Oxalsäure sich thatsächlich im Einklang mit der angenommenen Funktion als Schutzmittel befindet. In der peripheren Verteilung der Oxalsäure besitzen oxalsäurehaltige Pflanzen ohne Zweifel eine vorteilhafte Einrichtung zum Schutze gegen kleinere Tiere. Weiterhin ist auch zu beobachten, daſs ein sehr geringer Grad von Acidität oder das gänzliche Fehlen der Säure das Auftreten eines anderen Schutzmittels in den betreffenden pflanzlichen Organen zur Folge hat. An dem zur Unters. verfügbaren Materiale trat fast durchweg der als Schutzmittel äuſserst wirksame Gerbstoff mit der Säure im Vikariationsverhältnisse auf. Fast immer entspricht einem Fehlen der Säure in irgend einem pflanzlichen Organe eine peripherische Anhäufung von Gerbstoff. Selbstverständlich schlieſst indes die Schutzfunktion eines Sekrets in keiner Weise andere Leistungen desselben aus. (ZJen. **27**. 344—78. 6/2.)
SACHSSE.

J. B. Mac Bryde, *Zusammensetzung der Baumwollpflanze.* Vf. hat Unterss. über Gewicht u. chemische Zus. der Baumwollpflanze und ihrer einzelnen Teile ausausgeführt. Demnach entzieht eine Ernte von 336,25 kg Wolle pro Hektar dem Boden folgende Mengen an Pflanzennährstoffen in Kilogrammen:

	Ernte	Stickstoff	Phosphorsäure	Kali
Wolle	336,25	0,81	0,20	2,49
Samen	733,05	22,56	7,46	8,55
Leere Kapseln	452.82	5,04	1,28	13,67
Blätter	644,50	15,52	2,88	7,36
Stengel	737,53	5,79	1,37	8,68
Wurzeln	280,21	1,81	0,43	3,09
Summe	3184,36	51,53	13,62	43,84

(Exper. Stat. Record. **3**. 537; BIED. **22**. 113—15. Februar.) SACHSSE.

W. Jakubowitsch, *Chemische Zusammensetzung der embryonalen Muskeln.* Durch Unters. verschiedener Kalbsembryonen von 10—50 cm Länge, sowie eines fast reifen Embryos, endlich eines reifen, totgeborenen Kindes hat Vf. folgendes gefunden. Die Menge des W. in den Muskeln nimmt beim 10 cm langen bis zum reifen Embryo von 99,4—81,2% ab und beträgt beim Kinde nur noch 78,6%. Die Menge der in W. l. und unl. Asche nimmt von 0,16, resp. 0,13 bis auf 0,37, resp. 0,47% zu, desgleichen die Gesamtmenge von Lecithin, Cholesterin und Fett von 0,79 bis auf 2%. Der Gehalt an Kreatinin nimmt von 0,09 bis zu 0,03% ab, dagegen die Phosphorsäure von 0,26 bis auf 0,8% zu. Auf die wasserfreie, trockene Muskelsubstanz berechnet, nimmt der Aschengehalt nur bis zum Embryo von 40 cm Länge zu, um dann wieder abzusinken. Der Kreatiningehalt bleibt in dauernder Abnahme, auch für die Phosphorsäure ist hier nur eine Zunahme bis zum Embryo von 30 cm Länge zu konstatieren, von da ab eine mäſsige Abnahme. (Arch. f. Kinderheilk. **14**. 355; Cm. 1893. 185. 11/3.) SACHSSE.

H. Bertin-Sans und **J. Moitessier**, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf reduziertes Hämatin und Hämochromogen.* In einer früheren Mitteilung (S. 613) haben die Vff.

gezeigt, daſs durch Einw. von Reduktionsmitteln auf alkal. Lsgg. von reinem Oxyhämatin eine Verb. entsteht, die reduziertes Hämatin genannt wurde, während dieselben Lsgg. Hämochromogen geben, wenn sie Ammoniak oder Eiweiſs enthalten. Leitet man in eine frisch bereitete alkal. Lsg. von reduziertem Hämatin CO ein, so erhält man eine Verb. *Carboxyhämatin*, in der das CO leicht von dem O verdrängt wird und dann Hämatin entsteht. Auch durch H wird bei Abschluſs der Luft das CO verdrängt und dadurch das reduzierte Hämatin wieder hergestellt. Setzt man zu Lsgg. von Carboxyhämatin überschüssiges Ammoniak, so erhält man eine Fl. mit demselben Absorptionsspektrum, wie wenn man direkt CO auf Hämochromogen wirken läſst, das durch Einw. eines Reduktionsmittels auf die ammoniakal. Lsg. von Oxyhämatin erhalten worden ist. Setzt man überschüssiges Eiweiſs zu der Lsg. von Carboxyhämatin, so erfährt dessen Spektrum keine Veränderungen, aber die Verb. wird bei Ggw. von Luft beständiger, und auch der Zusatz von Ammoniak bewirkt keine Veränderungen. Dasselbe ist auch der Fall bei der Verb., die durch Einw. von CO auf Hämochromogen gebildet wird, das bei Ggw. von Eiweiſs dargestellt ist. Die verschiedenen Eigenschaften des Carboxyhämatins lassen es leicht von dem Carboxyhämglobin unterscheiden, trotz der Ähnlichkeit der Spektren. Das Carboxyhämatin unterscheidet sich durch seine Unbeständigkeit, namentlich in Abwesenheit von Eiweiſs. (Cr. **116**. 591–92. [13/3.*j.) SACHSSE.

H. P. Schierbeck, *Der Einfluſs der Kohlensäure auf die diastatischen und peptonbildenden Fermente im tierischen Organismus.* Vf. fand bei Versuchen mit menschlichem Speichel, daſs CO_2 bei allen angewandten Stärkesorten mit Ausnahme der Weizenstärke fördernd wirke. Dies konnte entweder von der Rk. oder von anderen Beimengungen herrühren. Verss., bei denen die allein sauer reagierende Weizenstärke schwach alkal. gemacht worden, ergaben sofort eine starke fördernde Wirkung der CO_2. Wurde dagegen Stärke sauer gemacht, dann schwand die Förderung oder trat vielmehr noch Hemmung hervor. Ebenso zeigte sich bei der Wirkung von Invertfermentlsg. auf Rohrzucker, von Speichel auf Glykogen, von Pankreasauszug auf Reisstärke die CO_2 nur bei neutraler und alkal. Rk. förderlich, bei saurer Rk. dagegen sehr bald geradezu hemmend. Bei schwach alkal. Stärkesorten erhält man schon mit einem Luftstrome mit 3—4% CO_2 die maximale Wirkung, bei stärker alkal. erst bei reiner CO_2, bei sehr schwach alkal. Stärke genügt schon der CO_2-Gehalt der Laboratoriumsluft, um förderlich zu wirken. Hemmend wirkt die CO_2 nur bei bereits saurer Rk. Die allgemein hemmende Wirkung der CO_2, die EBSTEIN annahm, ist somit nicht bestätigt.

Was die Rk. betrifft, unter der an sich die Wirkung tierischer diastatischer Fermente am intensivsten stattfindet, so haben verschiedene Forscher den günstigen Einfluſs einer sehr schwach sauren Rk. (mit HCl) hervorgehoben. Vf. konnte mit Milchsäure noch deutlicher die Wirkung schwacher Acidität darthun, nämlich eine weit mehr als 4-fach so hohe Wirksamkeit, als bei neutraler Rk. Eine von verschiedenen Forschern gefundene hemmende Wirkung der CO_2 auf die Pepsinverdauung zeigte sich bei den Verss. des Vfs. schon bei 5—10% CO_2 und die ebenfalls schon beobachtete pepsinzerstörende Wirkung ergab sich auch bei den Verss. des Vfs. dadurch, daſs auch nach dem Durchleiten CO_2-freier Luft die Abschwächung zum Teil fortbestand.

Die tryptische Wirkung eines sicher das fertige Trypsin enthaltenden Pankreasfermentes des Ochsen wurde durch CO_2 in saurer Lsg. gehemmt, in alkal. Lsg. mächtig gefördert. Es ergab sich ferner, daſs in schwach saurer Lsg. die tryptische Wirkung energischer ist, als in neutraler Lsg. Ansäuern mit HCl ist auch hier ein zu rohes Verfahren, u. es ist nötig, um sonst etwa mitwirkende absorbierte CO_2 auszuscheiden, die Lsg. vor dem Vers. mit einem CO_2-freien Luftstrome zu reinigen.

Während die CO_2 zum Teil das Pepsin zerstört, ist eine solche Nebenwirkung auf Speichel und tryptisches Pankreasferment nicht nachweisbar. Hier wirkt die CO_2 nur durch ihre Acidität. (Skandinav. Arch. f. Physiol. **3**. 343; CPh. **6**. 742—44. 25/2.)
SACHSSE.

R. Lépine u. **Metroz**, *Bestimmung des Saccharifikationsvermögens der Organe für Pepton.* LÉPINE hat (S. 613) gezeigt, dafs der wss. Auszug gewisser Organe Pepton in Zucker verwandeln kann. Vff. beschreiben nun die Art und Weise näher, wie sie sich aus den frisch dem Tierkörper entnommenen Organen einen sterilisierten Auszug darstellen. Man nimmt 30 g des frischen Organs und wirft sie sofort nach Entnahme aus dem Tierkörper in ein mit Eis umgebenes Gefäfs. Man zerkleinert sie mit sterilisierten Instrumenten u. setzt 4 Teile sterilisiertes, sehr kaltes W. hinzu. Nach Verlauf von 1—2 Stunden filtriert man durch sterilisierte Leinwand, preist aus und teilt das Filtrat in drei Teile. In dem einen Teile bestimmt man den präexistierenden Zucker, zu dem zweiten setzt man mindestens 1% trockenes Pepton und läfst das Gemisch in einen leeren Kolben fallen, der vorher in ein Wasserbad von 57—58° eingetaucht ist. Da es wesentlich ist, dafs das k. Gemisch sofort über 54° erwärmt wird, um Glykolyse zu vermeiden, so läfst man es tropfenweise und sehr langsam in den Ballon fallen. Nachdem dieser einige Gramme der Fl. aufgenommen hat, läfst man die Tropfen rascher folgen. Dann erniedrigt man die Temperatur unter 57°, wobei man aber immer über 55° bleiben mufs, um Glykolyse zu vermeiden. Nach Verlauf einer Stunde nimmt man den Kolben aus dem Wasserbade, bringt zum Kochen und filtriert. Die dritte Portion dient als Vergleichsflüssigkeit u. wird ebenso behandelt, nur dafs man kein Pepton zusetzt. Zur Bestimmung des Zuckers eignet sich am besten die Gärungsmethode.

Als Beispiel geben Vff. folgende Resultate:

Zucker	Milz	Niere	Leber	Leber	Milz
präexistierend	0,48	0,70	6,77	0,78	0,06
Bei 58° entstanden (spontan)	0,49		2,55	1,11	0,11
Auf Kosten von 1% Pepton entstanden	0,50	1,06	1,42	—	0,07
Auf Kosten von 2% Pepton entstanden	—	—	—	1,56	—
Auf Kosten von 5% Pepton entstanden	—	—	—	—	0,26

(Cr. **116**. 419—21. [27/2.*].)
SACHSSE.

E. Salkowski, *Verhalten der Pentosen im Tierkörper.* Im Anschlufs an frühere Verss. (**92**. I. 951; II. 483) hat Vf. Verss. über das Verhalten von Arabinose im Tierkörper ausgeführt, die sich hauptsächlich auf die Frage richteten, ob sich nach Einführung von Arabinose eine Glykogenbildung in der Leber nachweisen lasse. Die Arabinose wird, schnell und sehr vollständig resorbiert, ein wechselnder Teil, durchschnittlich $^1/_5$ wird durch den Harn ausgeschieden, das Blut enthält stets etwas Arabinose, die Muskeln reichlich. Die Leber war in allen Fällen bis auf einen glykogenhaltig, im Mittel 1.228. Das Glykogen war das gewöhnliche, ohne Spur von beigemischtem, aus der Pentose etwa gebildetem Pentosan. Ob eine direkte Umwandlung des Mol. mit 5 Atomen C in ein solches mit 6 Atomen C anzunehmen ist, mufs dahingestellt bleiben, jedenfalls ist es bemerkenswert, dafs die Versuchstiere (Kaninchen) die Pentosen augenscheinlich verwerten, während sie der menschliche Organismus nach Verss. von EBSTEIN (**92**. II. 483) unverändert wieder ausscheidet. Bei dem konstanten Vorkommen von Pentosanen in der Nahrung der Pflanzenfresser war dies von vornherein wahrscheinlich. (Cm. 1893. 193—94. 18/3.)
SACHSSE.

W. E. Stone und **W. J. Jones**, *Die Verdaulichkeit der Pentosen.* In einer früheren Arbeit (**92**. I. 566), bei der Fütterungsversuche mit Kaninchen angestellt wurden, hat STONE gefunden, daſs etwa 60% von den mit den Futterstoffen gegebenen Pentosanen verdaut werden. Die vorliegende Arbeit der Vff. bringt eine Bestätigung der damaligen Resultate. Dieselbe wurde dadurch veranlaſst, daſs W. H. JORDAN, der Direktor der Maine-Versuchsstation, den Vff. eine groſse Anzahl von Futterproben und von Fäces von Verdauungsversuchen zur Verfügung stellte, die von demselben während einer Reihe von Jahren ausgeführt worden waren. Die Proben waren in luftdichten Gefäſsen aufbewahrt worden und vollständig unverändert. Vff. bestimmten in denselben die Pentosane und konnten dann aus den weiteren, ihnen von JORDAN gemachten Angaben über das Gewicht des Futters und der Fäces etc. die Verdaulichkeit in zwanzig verschiedenen Versuchen berechnen. Als Resultat dieser Bestimmungen und Umrechnungen ergab sich, daſs von den in den Futtermitteln verfütterten Pentosanen 58,2% verdaut und 41,8% unverdaut geblieben waren. (Agric. science **7**. 6—20. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

Franz Lüdtke, *Über Cicuta virosa.* Vf. berichtet über einen Fall von Vergiftung mit Wasserschierling, dem 3 Knaben zum Opfer fielen. Die Hauptmerkmale der Vergiftung sind sich schnell wiederholende epileptische Anfälle, starke Erweiterung der Pupille und auſserordentlich tiefe Bewuſstlosigkeit. Die Wirkung ist sehr rapid. Die Sektion ergab, daſs nur der Magen alteriert war. Die Schleimhaut war handtellergroſs geschwollen, stark injiziert und blutig unterlaufen. Der Inhalt bestand aus einer rötlich-schwarz gefärbten Fl., in welcher aber kein Alkaloid mehr aufgefunden werden konnte, und Fragmenten der Wurzel. Kennzeichen derselben sind: Die bekannte Querfaserung, das sehr weite Lumen der Ölbehälter, die Anordnung derselben im Rindengewebe und Fehlen derselben im Holz- und Markteil, das spärliche Vorkommen des Holzkörpers und das Fehlen eines geformten Zellinhaltes. Über die chemischen Bestandteile der Wurzel ist wenig bekannt. Sie enthält ein bei 166° siedendes, nicht giftiges äth. Öl, das Cicuten von D. $0{,}87^{18°}$, l. in 4,8 Teilen Weingeist, ll. in absolutem A., aber im Kältegemisch erstarrend. Der wirksame Bestandteil, das Cicutoxin, wird erhalten durch Dest. des mit Hilfe von angesäuertem W. gewonnenen Extraktes mit Kalilauge oder Dest. der Samen. (Ar. **231**. 34—43. 7/12. 92.) MUHLERT.

Salvatore Bonaduce, *Über Beziehungen des Blutserums von Tieren zur natürlichen Immunität.* Für dieselbe Infektion (Milzbrand) entspricht das gröſsere oder geringere, keimtötende Vermögen des Serums der verschiedenen Tiere in den meisten Fällen (Meerschweinchen, Kaninchen), aber nicht immer (Hunde) der ungleichen Empfänglichkeit der Tiere für die genannten Bacillen. Betrachtet man jedoch die verschiedenen Infektionen eines und desselben Tieres (Kaninchen), so entspricht die Eigenschaft des Serums als Nährboden für gewisse Bakterien der gröſseren oder geringeren Empfänglichkeit. Weder die Erwärmung auf 55° C., noch die Verminderung der Alkalinität des Serums vernichtet konstant die keimtötende Fähigkeit des letzteren. Das Serum des Kaninchens verliert auſserhalb der Gefäſse bei einer Temperatur von 39,3° ziemlich schnell die keimtötende Kraft für den Milzbrandbacillus; es zeigt toten Milzbrandbacillen gegenüber auſserhalb, wie innerhalb der lebenden Gefäſse ungefähr dasselbe Verhalten. Die Bacillenkörper enthalten verschiedene Substanzen, von denen die einen die Entwicklung der Bacillen der gleichen Art befördern, die anderen dagegen behindern. Hieraus kann man für die Praxis entnehmen, daſs durch Behandlung mit abgestorbenen Bacillen ein Impfschutz gegen

Milzbrand zu erzielen ist. (Beitr. z. path. Anat. u. allgem. Pathol. **12**. 353—71. Bakter. Lab. zoolog. Stat. Neapel.) PROSKAUER.

Sergio Pansini, *Weitere Untersuchungen über das Verhalten des Serums gegenüber den Mikroorganismen, insbesondere über seine Heilkraft bei der Pneumoniekokkeninfektion.* Vf. ist der Frage nach der Herstellung der Virulenz durch Kultivierung im Serum bei dem Diplococcus der Pneumonie u. dem Streptococcus pyogenes näher getreten. Zunächst stellte derselbe fest, daſs das menschliche Serum, im allgemeinen genommen, eine enorme keimtötende Kraft gegen die Saprophyten u. gegen die pathogenen Mikroorganismen, welche nicht virulent sind, besitzt, — eine Thatsache, welche bereits vor dem Vf. von vielen anderen Forschern festgestellt worden ist. Die Sterblichkeitsziffer, welche in den ersten Augenblicken nach der Einführung in das Serum erreicht wird, ist der Intensität der keimtötenden Kraft des Serums proportional. Durch Züchtung im Serum lassen sich die beiden oben bezeichneten Bakterienarten, nachdem sie ihre Virulenz verloren haben, wieder virulent machen. Bei der Infektion mit dem Diplococcus kann man Heilung durch Einimpfung von Serum von Natur aus immuner Tiere erreichen. Es finden sich also im Serum der letzteren Substanzen, welche nicht nur in diesen Tieren selbst die Entwicklung der Infektion verhindern können, sondern welche auch im stande sind, eine solche bei sie empfänglichen Tieren, wenn sie nur in genügender Menge eingeführt werden, zu verhindern. Menschliches Serum, in Tuben luftdicht eingeschlossen, kann lange Zeit hindurch bei Zimmertemperatur seine heilende Kraft bewahren. (Beitr. z. path. Anat. u. allgem. Path. **12**. 372—432. Bakt. Lab. zool. Stat. Neapel.) PROSKAUER.

J. Bouillot, *Alkaloide des Leberthranes, ihre Entstehung u. ihre therapeutische Wirkung* (vergl. S. 160). Die Alkaloide sind nicht das Resultat irgend einer Gärung, man findet sie präformiert in dem Lebergewebe und auch in der Galle des Kabliaus. Vf. wendet die Alkaloide nicht getrennt an, sondern zusammen und bezeichnet das Gemisch dieser Alkaloide als *Pangaduin*. Dieses Pangaduin erscheint u. d. Mikr. krystallisiert, l. in A. von 80°, in W., Glycerin etc. und giebt 3,5% festen Rückstand. Seine Anwendung ist in allen Fällen angezeigt, die man als Verminderung der Ernährung oder als Nervenschwäche bezeichnen kann. (Cr. **116**. 439—41. [27/2.*].) SACHSSE.

E. Maurel, *Wirkung des Tuberkelbacillus und des Tuberkulins auf die geformten Elemente unseres Blutes.* Das Tuberkulin übt in den Mengen, in welchen man es therapeutisch zu verabfolgen pflegt, keine Wirkung auf die Leukocyten und roten Blutkörperchen aus. Gegen den Tuberkelbacillus, welchen Vf. auf Nährgelatine (Anm.: Soll wohl Glycerinagar sein! D. Ref.) gezüchtet hatte, erwiesen sich die Leukocyten ebenfalls von einer gewissen Widerstandskraft; letztere vermögen jenen zwar zu absorbieren, doch erfordert dieser Vorgang immerhin eine Zeit von ungefähr zwei Stunden, woraus geht hervor, daſs die Leukocyten selbst bei Ggw. der Bacillen der Tuberkulose ungeschädigt existieren können, daſs aber deren Absorption durch letztere gefährlich wird. Die roten Blutkörperchen erleiden auch durch die Bacillen keine Veränderungen.

Vf. hat alsdann die Virulenz der Tuberkelbacillen durch fraktioniertes Erhitzen ihrer Kulturen auf 90—99°, 69—70°, 43—44°, sowie auf 41—42° C. zerstört, bezw. abgeschwächt u. in diesem Zustande ihr Verhalten gegen die geformten Blutelemente unters. Setzt man die Bacillen 5 Min. lang einer Temp. von 90—99° C. aus, so erweisen sie sich ohne Gefahr für die Leukocyten; dasselbe ist der Fall, sobald man Temperaturen von 69—70° eine Stunde lang auf die Bacillen hat einwirken lassen. (Wie die Verss. Anderer ergaben, werden die Tuberkelbacillen bei diesen Temperaturen getötet. D. Ref.) Hitzegrade zwischen 44 und 43° C., welche 72 Stunden auf die Tuberkelbacillen eingewirkt hatten, verändern die Virulenz der letzteren derart,

daſs die Leukocyten ihre Aktivität nach 7 Stunden nicht verloren hatten. Auch neuntägiges Erhitzen auf 43° hatte den gleichen Effekt. Wenn man die Tuberkelbacillen 50 Stunden lang bei 41—42° C. hält, so schwächt man sie schon derart, daſs ihnen die weiſsen Blutkörperchen selbst bei dem Maximum ihrer Aktivität, welche durch die Fiebertemperatur hervorgebracht wird, nach sieben Stunden noch nicht unterlegen sind.

Aus diesen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die weiſsen Blutkörperchen verleihen dem Organismus eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Tuberkelbacillen. — 2. Durch Abschwächung ihrer Virulenz kann man die Bacillen für unseren Organismus unschädlich machen. — 3. Die Unterss. liefern uns den Beweis dafür, daſs es leicht möglich ist, diese Abschwächung herbeizuführen. (Einges. v. Vf. [10. u. 17/9.* 1892; 8. und 15/1.* u. 23/2.*] Akad. der Wissenschaft. Toulouse.)

PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Giulio Tolomei, *Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer.* Nach den Erfahrungen des Vfs. enthalten die in dem Handel vorkommenden natürlichen Eisenwässer nur noch so wenig Eisen gelöst, daſs sie sich kaum in dieser Beziehung von den gewöhnlichen Wässern unterscheiden. Das verschwundene Eisen findet sich als Bodensatz. Als die Ursache dieser Eisenausscheidung aus dem W. sieht Vf. die von WINOGRADSKY entdeckten sogen. Eisenbakterien (**88**. 1035) an, von denen er mehrere Arten in den Absätzen der Flaschen nachweisen konnte. Von 56 geprüften Flaschen enthielten nur drei keine Eisenbakterien, und das W. dieser Flaschen enthielt auch genau soviel Eisen, wie es nach der Analyse enthalten sollte. In allen anderen Flaschen war das Eisen auſserordentlich stark geschwunden, in manchen Fällen bis auf Spuren. (RAL. **2**. I. 144—46. [5/2.*].) SACHSSE.

F. Blum, *Thiuret, ein schwefelhaltiges Antisepticum.* Das Thiuret ist das Oxydationsprodukt des Phenyldithiobiurets u. besitzt nach FROMM die Zusammensetzung $C_6H_5-N=C<\overset{S}{\underset{NH}{}}>C=NH$. Es hat schwach basische Eigenschaften, ist geruchlos und in W. unl. Mit schwachen Alkalien spaltet sich bereits reichlich Schwefel ab, mit HCl bei 165° C. entsteht neben CO_2, NH_3 und H_2S das HOFMANN'sche Methenylamidophenylmerkaptan. Während das Phenyldithiobiuret, das wohl H_2S, aber nicht freien Schwefel aus seinem Mol. abzuspalten vermag, keine antibakteriellen Eigenschaften hat, äuſsert das Thiuret stark desinfizierende Kraft. Sobald es auf Nährböden pulverförmig gebracht wird, verlieren dieselben ihre Fähigkeit, das Wachstum der Bakterien zu unterhalten. Hefe spaltet aus dem Thiuret Schwefel ab, u. da bei den Gärungen saure Rk. vorhanden ist, so bildet sich auch die HOFMANN'sche Base; letztere besitzt gleichfalls antibakterielle Kraft, die aber derjenigen des Thiurets nicht gleichkommt. Schlieſslich giebt auch das Methenylamidophenylmerkaptan Schwefel ab, und die ringförmige Bindung der Seitenkette wird unter dem Einflusse der Hefe durchbrochen. Fügt man an verschiedenen Stellen im Benzolkern des Thiurets CH_3-Gruppen ein, so erlöscht die desinfektorische Kraft; aus den substituierten Körpern vermag Hefe keinen Schwefel abzuspalten. Um das Thiuret in löslicher Form zu verwenden, bedient man sich ihrer Salze. Vf. hat das HJ-, HCl-, das o-kresotinsaure, bors., das p-phenolsulfonsaure Thiuret untersucht. Durch dieselben gelang die Gärungshemmung viel früher, als dem Thiuret selbst. Am geeignetsten erwies sich das p-phenolsulfonsaure Salz, das sich etwa zu 3—4‰ in W. l. Die bakterientötende Fähigkeit dieser Verbb. macht sie als Trockenantiseptika in der Therapie sehr geeignet, zumal da sie ungiftig sind. (DMW. **19**. 177—78.) PROSKAUER.

E. Hirschsohn, *Neue Versuche zur Darstellung von Kresolum crudum solubile und Pix Pini solubilis.* Im Anschluſs an die Mitteilungen von ENGLER u. DICKHOFF (S. 171), hat Vf. seine Verss. über die Löslichmachung der rohen Carbols. (S. 661) auf die Öls. als Lösungsmittel an Stelle des Kolophoniums ausgedehnt. Verwendet man auf 100 Teile der sog. rohen 100% Carbolsäure an Stelle des letzteren 50 Teile Ölsäure und 8 Teile Natronhydrat in 16 Teilen W., so erhält man eine klare Mischung, die in W. in jedem Verhältnisse l. ist. Das so erhaltene Kresol zeigt gegen PAe. das gleiche Verhalten, wie das Lysol, unterscheidet sich von diesem aber dadurch, daſs es sich mit der 2—3-fachen Menge W. mischen läſst, ohne dick zu werden. Von den anderen Sorten roher Carbolsäure 100% wurde dasselbe beobachtet, wie bei den Verss. mit Kolophonium, daſs nämlich auch hier einzelne Sorten schon bei Anwendung kleinerer Mengen Ölsäure und Alkali in W. klar l. Mischungen gaben. 50%ige Carbolsäure konnte in derselbe Weise nicht in eine kreolinähnliche Form gebracht werden, wie dies mit Kolophonium gelang.

Birkenteer (100 Teile) mit 50 Teilen Ölsäure, 6—8 Teilen Natronlauge und 12 bis 16 Teilen W. gab eine gallertartige M., die wie Schmierseife aussah und sich in W. wenig und trübe löste, dagegen verhielten sich Tannenteer, wie bei den Verss. mit Kolophonium auch bei denen mit Ölsäure. Auch über diese mit Ölsäure erhaltenen Lsgg. werden bakteriologische Belege demnächst publiziert werden. (PRu. **32**. 148—49. 7/3.) PROSKAUER.

J. Stahl, *Formalin.* Das Formalin, von der Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. SCHERING hergestellt, soll ein Desinfektionsmittel vorstellen, welches die antibakteriellen Eigenschaften des Sublimates besitzt, ohne dessen Giftigkeit zu haben, und welches sich im trockenen, bez. gasförmigen Zustande anwenden läſst. Nachdem sich der Formaldehyd als eine starke antibakterielle Verb. erwiesen hatte (BERLIOZ, **92**. II. 812; TRILLAT, **92**. I. 524; ARONSON, **92**. I. 579), bringt ihn die obengenannte Fabrik in 40%ig. Lsg. in den Handel u. nennt diese Formalin. Diese Lsg. kann leicht durch Titration mit Ammoniak (Bildung von Hexamethylentetramin) unter Benutzung von Rosolsäure als Indikator auf ihren Gehalt an Formaldehyd geprüft werden. Milzbrandsporen u. die Sporen der Gartenerde wurden durch eine Formalinlsg. 1 : 1000 nach 1-stünd., durch Lsgg. von 1:750 nach $^1/_4$-stünd. Einw. abgetötet. Es steht also dem $HgCl_2$ an keimtötender Kraft sehr nahe, welches in eiweiſshaltigen Lsgg. sogar dem Formalin unterlegen sein wird.

Um die mikrobicide Kraft der Formalindämpfe festzustellen, führte Vf. die Versuche nach der Angabe von FISCHER u. PROSKAUER (**84**. 222) aus. Bei einem Gehalte der Luft von 2,5 Volumproz. Formalin waren nach $^1/_4$-stünd. Einw. alle Versuchsmikroorganismen, auch die mit Dauerformen abgetötet. In Verbandstoffe dringen die Formalindämpfe ein, werden daselbst zu festem Paraformaldehyd polymerisiert und wirken sicher desinfizierend. Die Imprägnierung der Verbandstoffe kann man derart vornehmen, daſs man Kieselguhrklötzchen mit Formalin tränkt — dieselben heiſsen *Formalith* — und in Gefäſse bringt, in denen sich die Verbandstoffe befinden. Durch Formalinspray lassen sich ferner Tapeten, Stoffe u. dgl. m. sicher desinfizieren. Man läſst 0,5%ige Lsgg. hierbei $^1/_4$ Stunde lang einwirken. Zur Desinfektion der Umfassungen eines Zimmers von 210 qm Fläche sind 1680 g 0,5%ig. Formalinlsg. notwendig, bezw. 21 g der 40%ig. Handelsware. Für die oberflächliche Bestäubung von Möbeln, Kleidern etc. schlägt Vf. 1—2%ige Lsgg. vor. Pelzwerk und dergleichen kann man trocken in geschlossenen Kästen durch Formalindämpfe desinfizieren.

Das Formalin ist relativ ungiftig. Arbeiter der SCHERING'schen Fabrik, die tagtäglich sich in einer mit Formaldehyd geschwängerten Atmosphäre aufhielten, gewöhnten sich nach und nach an den Geruch des Formaldehyds u. wurden in ihrem

Wohlbefinden nicht beeinträchtigt. Ein in einem Krankenhause mit einer 2%igen Formalinlsg. durchgeführter Desinfektionsversuch zeigte, daſs selbst die Zerstäubung einer so konz. Lsg. ohne beträchtliche Unannehmlichkeiten durchgeführt werden kann. Wird Formalin auf tierische Haut gebracht, so macht sie diese hart und undurchlässig (lederartig); diese Eigenschaft kann das Präparat auch für die chirurgische Praxis verwertbar machen. (PZtg. **38**. 173—76. 18/3. Berlin. Dr. E. RITSERT's bakter.-chem. Labor.) PROSKAUER.

Fritz Lüdy, *Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung*. Veranlassung zu der Unters. gab die interessante Beobachtung von TSCHIRCH, daſs das Benzoëharz sich erst bei Verwundung der Benzoëbäume bildet, daſs dagegen der unverletzte Baum weder Sekretbehälter, noch Sekrete enthält, u. alle seine Teile geruchlos sind. Der Unters., aus welchen Bestandteilen der Rinde das Benzoëharz hervorgeht, muſste eine gründliche Unters. der Benzoë, speziell der Sumatrabenzoë vorausgehen, da über deren Bestandteile ziemlich aus einandergehende Angaben in der Litteratur sich finden.

I. Chemischer Teil. A. *Benzoë von Sumatra*. Die *Benzoësäure* ist nicht an Basen gebunden, da beim Glühen nur 0,01% Asche hinterbleiben. Auſserdem finden sich *Zimmtsäure*, *Styracin*, Spuren von *Benzaldehyd*, *Styrol* und *Vanillin* und ca. 0,1% *Zimmtsäurephenylpropylester*. Die genannten Substanzen sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Nachdem sie auf diese Weise entfernt sind, hinterbleibt ein Harz, bestehend aus den sog. Benzoresinen. Man unterschied darin bisher 3 Harze, das γ-Harz, welches sich in Sodalsg. l. und mit HCl daraus wieder abgeschieden werden kann, und das in Sodalsg. unl. α- und β-Harz, von denen das erste in Ä. l. ist. Vf. stellte zunächst fest, daſs, wie auch schon VLIET angab (A. **34**. 177), α- und β-Harz durch anhaltendes Kochen mit Sodalsg. in γ-Harz übergeführt werden. Das γ-Harz erwies sich nun als ein Gemenge zweier Alkohole *Benzoresinol und Resinotannol*, von denen letzterer in bei weitem gröſserer Menge vorhanden ist. Zur *Trennung* dieser beiden Körper löst man entweder γ-Harz oder direkt Benzoëharz, welches durch Dest. mit Wasserdampf von den oben erwähnten, flüchtigen Substanzen befreit ist, in verd. Kalilauge, setzt zu der filtrierten Lsg. konz. Kalilauge u. dampft so weit ein, bis in der heiſsen Fl. Nädelchen sich ausscheiden. Nachdem man in der Kälte hat auskrystallisieren lassen, versetzt man mit so viel W., daſs die Fl. filtrierbar wird, und wäscht mit k. W. etwas nach, worin der Körper wl. ist. Durch öfteres Umkrystallisieren erhält man denselben, welcher das Kaliumsalz des Benzoresinols darstellt, rein. Aus der Lauge wird das Resinotannol durch S. gefällt und durch Lösen mit wenig A. und Fällen mit konz. alkoh. Kali gereinigt.

1. *Benzoresinol*. Zu seiner Darst. wird die gereinigte Kaliumverb. in W. gelöst, u. mit Salzs. gefällt. Schneeweiſses Harzpulver, beim Reiben elektrisch, unl. in W. u. PAe., ll. in A., Chlf., Ä., Aceton, Toluol, Eg. und NH_3. Lsg. in A. reagiert neutral. Bei wochenlangem Stehenlassen der Lsg. in verd. A. erhält man zu groſsen Drusen vereinigte, dicke Prismen. Ll. in verd. Kalilauge, auf Zusatz von konz. Lauge fallen nach dem Kochen feine Nadeln der K-Verb., F. 274°, unter Gelbwerden, bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimierbar. L. in konz. H_2SO_4 mit intensiv karminroter Farbe und grüngelber Fluoreszenz. Wird durch Fe_2Cl_6 und Bleiacetat aus alkoh. Lsg. nicht gefällt. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT in Phenollsg. ergaben die Zus. $C_{16}H_{26}O_2$. Benzoresinolkalium konnte nicht analysenrein erhalten werden. Es ist leicht zers., ll. in h. W., weniger in k. W., l. in A., unl. in Ä. und PAe. *Benzoresinolmethyläther* der Zus. $C_{16}H_{25}O_2.CH_3$ wurde erhalten durch dreitägiges Kochen von einer konz. Lsg. von Benzoresinol in Methylalkohol mit einer methylalkoh. Kalilsg. und einem Überschusse von Jodmethyl. Reaktionsprodukt wurde verdunstet, Rückstand in wenig A. gelöst und in schwach angesäuertes W.

gegossen. Durch L. in A. und Versetzen mit W. bis zur beginnenden Trübung erhielt Vf. die Verb. in zentimeterlangen, weifsen Nadeln vom F. 174° (unkorr.), die bei 160° erweichen. *Benzoresinoläthyläther* wurde auf dieselbe Weise und aus der stark eingedampften alkoh. Lösung krystallisiert erhalten. Büschelförmig vereinigte Nadeln vom F. 157—158° (unkorr.). Der *Isobutyläther*, auf dieselbe Weise dargestellt, wurde aus seiner Lsg. in A.-Chlf. durch Zusatz von W. krystallisiert erhalten. Unl. in W., wl. in A., ll. in Chlf. und in A.-Chlf., F. 210° (unkorr.). Mit Hydroxylamin reagiert das Benzoresinol nicht, mit HNO_3 wurden keine N-haltigen Prodd. erhalten.

2. *Resinotannol* wird durch Überführen in die Kaliumverb. und wiederholtes Ausfällen rein erhalten. Bei gelinder Wärme getrocknet, ist es ein geruch- und geschmackloses, neutral reagierendes hellbraunes Pulver. Zl. in A., Kalilauge, Aceton und Ammoniak, swl. in Chlf., Bzl., Ä. und Toluol. Die Zers. scheint der Formel $C_{18}H_{20}O_4$ zu entsprechen. Die wss.-alkoh. Lsg. wird durch Fe_2Cl_6 braunschwarz, durch Bleiacetat hellbraun und durch $K_2Cr_2O_7$ rotbraun gefärbt. Die K-Verbindung $C_{18}H_{19}O_4K$ wird auf die oben beschriebene Weise rein bereitet. Sie ist unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser, zersetzt sich aber schon beim Trocknen. Der *Äthyläther*, wie der Isobutyläther des Benzoresinols dargestellt und gereinigt, stellt braune Flocken dar von der Zus. $C_{18}H_{19}O_4.C_2H_5$. Brom- und Nitroprodukte konnten nicht rein erhalten werden; konz. Salpeters. führt das Resinotannol glatt in *Pikrinsäure* über. Durch Oxydation mit verd. Salpeters. wurde ein phlobaphenartiger Körper erhalten. Dies sowohl als die obenangeführten Rkk. deuten auf gerbstoffartige Natur des Resinotannols. Durch Einw. von schmelzendem Kali wurde (?) Butters., Phenol und Protokatechus. erhalten. — Benzoresinol wie Resinotannol kommen im Benzoëharz als Zimmtsäureäther vor. Das Gemisch beider Äther kann aus dem Benzoëharz erhalten werden durch L. desselben in Ä. und Ausfällen mit PAe. als ein sprödes, in h. W. erweichendes und fadenziehendes Harz. Der *Zimmtsäurebenzoresinoläther* konnte auch künstlich erhalten werden durch Einleiten von HCl-Gas in eine äth. Lsg. von Zimmts. und Benzoresinol, F. 206°. Durch einen besonderen Vers. wurde bewiesen, dafs ein Teil der Zimmts. auch ungebunden in dem Benzoëharz vorhanden ist. Die Äther der beiden neuen Alkohole sind sehr leicht verseifbar, und es ist das α- und β-Harz nichts anderes als mehr oder weniger stark verseifte Äther.

B. *Chemische Untersuchung der Rinde von Styrax Benzoïn Dryander.* Die Unters. des äth. Auszuges der unverletzten Rinde ergab, dafs in derselben keiner der Bestandteile der Benzoë enthalten ist. Durch Extraktion mit A. wurde eine reduzierende Zuckerart und eine eisengrünende Gerbs. erhalten. Diese gab, mit verd. H_2SO_4 gekocht, ein Phlobaphen *(Benzophlobaphen)*, welches getrocknet ein rötlich schwarzes Pulver darstellt, unl. in W., A., Ä., Chlf., Essigs., PAe., Bzl., ll. in verd. A. mit tiefroter Farbe. Aufserdem enthält die Rinde ein wenig Phloroglucin und Wachs. Es scheint, dafs die Benzoë, sobald der Baum verletzt wird, sich aus dem Gerbstoff der Rinde bildet, zumal auch das Resinotannol, welches in der Benzoë vorwiegt, wie oben gezeigt, noch gerbstoffartige Eigenschaften hat.

II. *Botanischer Teil.* In der unverletzten Rinde finden sich keine Sekretbehälter, dagegen Gerbstoff in grofser Menge, besonders in den Rindenstrahlen. Von diesen geht auch bei Verletzung der Rinde die Bildung der lysigenen, das Benzoëharz enthaltenden Kanäle aus. Diese Räume können auch in das Holz sich erstrecken und bei gröfserer Ausdehnung zur Bildung von Harzgallen führen. (Ar. **231**. 43—95. 2/11. 92. Pharm. Inst. Bern.) MUHLERT.

Ernst Schmidt, *Notiz über die Bestandteile der Sumatrabenzoë.* Vf. berichtet, dafs DENNER schon 1888 in nur teilweise veröffentlichten Unterss. folgende Körper in der Benzoë nachgewiesen hatte: freie Benzols., freie Zimmts., Styrol, Vanillin,

Benzaldehyd, Styracin, Zimmts.-Benzyläther. Er isolierte in zur Identifizierung ausreichenden Menge darunter auch den Benzaldehyd und das Styrol. Der von ihm gewonnene Zimmts.-Benzyläther bildete eine weiſse, krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende, aromatisch riechende M. vom F. 38—39°. (Ar. **231**. 95—98.) MUHLERT.

Technische Chemie.

F. Stolba, *Über die Verarbeitung von Tetradymit auf Tellur.* Reiner Tetradymit von der Formel $2Bi_2Te_3 + Bi_2S_3$ enthält 36,4% Tellur; das zur Verarbeitung gelangende Material mit 20—30% Tellur wird erst mechanisch durch Klauben und Schlämmen aufbereitet und dann durch verd. HCl von Carbonaten und Blende befreit. Man schlieſst es mit HCl und wenig HNO_3 auf, verdünnt, perkoliert u. fällt das Tellur durch metallisches Eisen. Das mit Wismut und etwas Kupfer verunreinigte Tellur wird nach der Methode von BERZELIUS weiter verarbeitet. Man kann das Erz auch durch h., konz. H_2SO_4 aufschlieſsen, mit W. verdünnen, die Lsg. perkolieren und das Tellur durch Eisen fällen. Durch konz. h. HCl wird Tellur als tellurige Säure in Lsg. gebracht, durch Natriumdisulfit die Hauptmenge, im Filtrat durch Eisen der Rest des Tellurs niedergeschlagen. Zur Reinigung l. man in HNO_3 und fällt reines Tellur aus alkal. Lsg. durch Invertzucker. Das Tellur soll nach einem geheim gehaltenen Verf. zum Färben von Glas verwendet werden. (Casopispro prumysl chemicky 1892. **2**. 12. 65. 390; ChZ. **17**. Rep. 61—62. 11/3.) BODLÄNDER.

A. Ditte, *Industrielle Darstellung der Thonerde.* Die Unterss. des Vfs. über die Zers. alkal. Aluminate durch Thonerde und durch Kohlensäure (vgl. S. 558. 598) geben Rechenschaft über die Vorgänge bei der industriellen Darst. der Thonerde. Das thonerdehaltige Mineral (Bauxit) wird mit Ätznatron behandelt, dann wird das erhaltene Aluminat mit einer geringen Menge krystallisierter Thonerde vermischt, wie man sie erhält, wenn man die Lsg. eines Aluminats in der Kälte mit einem CO_2-Strom behandelt. Man schüttelt das Gemisch um, es entsteht bei gewöhnlicher Temperatur eine Rk., man erhält einen leicht auszuwaschenden Nd. von Thonerdehydrat, und nach einigen Stunden ist nur noch wenig Thonerde gelöst, worauf man die Fl. in den Prozeſs zurückkehren läſst. Die alkal. Aluminate sind durch W. zersetzbare Salze selbst bei Ggw. überschüssigen Alkalis. Die Einführung von einigen Krystallen Thonerdehydrat genügt, um das Gleichgewicht zu zerstören und die Zers. des Aluminats um so schneller zu bewirken, je besser das Gemisch umgeschüttelt wird. In der Industrie erhält man die zu der Rk. notwendigen Krystalle durch Einleiten von CO_2 in die Aluminatlsg. Der dabei entstehende Nd. besteht ganz oder zum gröſsten Teile aus krystallisierter Thonerde. Gelatinöse Thonerde hat keinen Effekt, da sie nicht im stande ist, die Krystallisation der in der alkal. Fl. gelösten Thonerde zu bewirken und das Gleichgewicht in der Fl. zu stören.

Die Art, wie der Thonerdeniederschlag entsteht, erklärt seine Reinheit. Andere Substanzen wie Kieselsäure, Phosphorsäure etc., die der Bauxit enthält, und die bei seiner Lsg. in dem Alkali mitgelöst werden, bleiben von der krystallisierten Thonerde unverändert und bleiben nach deren Fällung in den Mutterlaugen. Das war nach dem alten Verf. nicht der Fall, bei dem durch einen Strom von CO_2 auch die gelösten Silikate und Phosphate mit zers. und mit der Thonerde gefällt wurden. (Cr. **116**. 509—10. [6/3.*].) SACHSSE.

C. v. John und **H. B. v. Fullon**, *Roheisen und Ferromangan.* Es werden die Analysen mehrer Sorten Roheisen, Spiegeleisen und Ferromangan von österreichischen Hütten mitgeteilt. (Arbb. aus dem Lab. der Wiener geolog. Reichsanstalt; BHZ. **52**. 90. 17/3.) BODLÄNDER.

C. v. John und **H. B. v. Fullon**, *Analysen verschiedener Metalle und Fabriksprodukte.* Es werden Analysen von Zink, Zinkstaub, Deltametall, Lagermetall und Aluminiumbronze mitgeteilt. Verfälschtes Zinkweifs enthielt 27,90—75,80% Bariumsulfat. (Arbb. aus dem Lab. d. Wiener geolog. Reichsanst.; BHZ. **52**. 90. 17/3.)
BODLÄNDER.

Max Müller und **Friedr. Ohlmer**, *Beiträge zur Schnitzeltrocknung.* Ein für die Landwirtschaft wie für die Zuckerfabriken gleich wichtiges Problem war die zweckmäfsige Verwertung der bei dem Diffusionsverfahren hinterbleibenden, ausgelaugten Rübenschnitzel. Dieselben sind für ein gutes Viehfutter zu wasserhaltig u. zu wenig haltbar, und es gingen bei dem bisher üblichen Einmietungsverfahren, wie MÄRKER nachwies, ungeheure Mengen Nährstoffe verloren, abgesehen davon, dafs die sauergewordenen Schnitzel für das Vieh ungesund und von nachteiligem Einfluſs auf die Milch u. die daraus hergestellten Produkte sind. Die Versuche, die Nafsschnitzel durch Pressung mit oder ohne Kalkzusatz, um ein Schrumpfen der gequollenen Colloïdsubstanzen zu bewirken, genügend zu entwässern, waren erfolglos. Es blieb nur übrig, die Schnitzel durch Hitze zu trocknen. Diese Aufgabe wurde zuerst durch den bekannten BÜTTNER-MEYER'schen Apparat gelöst, dem dann andere auf ähnlichen Prinzipien basierende folgten. Am meisten Verbreitung scheint unter diesen der MACKENSEN'sche gefunden zu haben, wo die Schnitzel in einer rotierenden, mit spiralförmigen Heizrippen versehenen Trommel von Eisenblech durch Feuerungsgase getrocknet werden. Bei allen diesen Verff. sucht man vor der Trocknung durch Hitze die Schnitzel möglichst durch Pressen zu entwässern. Bei dem Pressen werden nun viele Nährstoffe fortgeführt, einmal mechanisch (Pülpe) und dann durch Auflösung in dem Preſswasser. Vf. hat nun eine Reihe derartiger Preſswässer untersucht, die von einer BÜTTNER-MEYER'schen Presse, welche die Schnitzel gleichzeitig teilweise zerkleinert, stammten. Das W. wurde zuerst durch ein Haarsieb gegeben, um die Pülpe zurückzuhalten, u dann analysiert. Gleichzeitig wurde die Trockensubstanz der abgepreſsten Schnitzel bestimmt. Als Durchnitt ergaben sich die Werte I. Die Preſswässer einer nicht zerkleinerten Kugelschnitzelpresse ergaben die Werte II. Werden die Schnitzel der Versuchsreihe I erst in einer Fleischhackmaschine gröblich zerkleinert und dann in einer hydraulischen Presse kurze Zeit einem Drucke von 200 Atmosphären ausgesetzt, so erhielt man die Werte III.

		Mineralstoffe (Asche).	Organ. Stoffe.	Gesamttrockensubstanz.	Stickstoff.	N der aschefreien Substanz.	N×6,25.
I	Schnitzel			12,03			
	Unfiltriertes Ablaufwasser	0,255	0,589	0,844	0,0122	2,10	13,1
	Filtriertes Ablaufwasser	0,013	0,289	0,311	0,00064	0,21	1,3
	Suspendierte Bestandteile	0,243	0,290	0,533	0,0115	4,00	25,00
II	Unfiltriertes Ablaufwasser	0,203	0,421	0,614	0,0054	1,29	8,05
	Filtriertes Ablaufwasser	0,042	0,217	0,260	0,0005	0,22	1,40
	Suspendierte Bestandteile	0,161	0,204	0,364	0,0050	2,53	15,80
III	Schnitzel			20,75			
	Unfiltriertes Ablaufwasser	0,090	0,570	0,660	0,0165	2,89	18,1
	Filtriertes Ablaufwasser	0,064	0,216	0,280	0,0033	1,52	9,5
	Suspendierte Bestandteile	0,026	0,354	0,380	0,0132	3,71	23,2

Es geht daraus hervor, dafs bei vorherigem Zerkleinern der Schnitzel durch die nachfolgende Pressung ein viel höherer Gehalt an Trockensubstanz erreicht wird, während durch das Preſswasser nur so viel mehr Stoffe entfernt werden, als dem Mehr an Preſswasser entspricht. Dieser Mehrverlust würde aber gegenüber den ge-

ringeren Kosten des Trocknens nicht ins Gewicht fallen. (ZAng. **93**. 142—48. Techn. anal. Lab. d. Hochsch. Braunschw.) MUHLERT.

P. Kulisch, *Die Unterschiede zwischen Vorlauf, Preſsmost und Nachdruck beim Keltern der Trauben.* Es ist eine den Weinbauern bekannte Thatsache, daſs die aus denselben Trauben oder derselben Maische nach einander gewonnenen Mostanteile, der Vorlauf, Preſsmost u. Nachdruck in ihrer Zus. nicht immer gleich sind, sondern daſs namentlich der Nachdruck sich von den beiden ersten durch einen rauhen, weniger süſsen Geschmack unterscheidet. Es fehlt sogar nicht an Vorschlägen, welche bezwecken durch Trennung der gen. Mostteile aus derselben Maische Weine von sehr verschiedenem Charakter zu gewinnen. Namentlich haben die Unterss. von MACH u. PORTELE dargethan, wie sehr der in den einzelnen Teilen derselben Beere enthaltene Saft verschieden sein kann. Die beobachteten Unterschiede sind indes zunächst nur von wissenschaftlichem Interesse, da die praktische Bedeutung dieser Thatsache wesentlich dadurch bedingt ist, wie weit es möglich ist, im groſsen eine Trennung der verschieden zusammengesetzten Mostanteile der Beere herbeizuführen, oder wie weit bei der üblichen Art der Mostgewinnung eine Trennung derselben wirklich eintritt.

Vf. wurde dadurch veranlaſst, seine während mehrerer Jahre gemachten Beobachtungen zusammenzustellen. Bei diesen Verss. schloſs sich Vf. thunlichst an die in der Praxis gegebenen Verhältnisse an, d. h. es wurde die im Rheingau übliche Methode der Mostgewinnung beibehalten, um festzustellen, wie weit unter diesen Umständen Vorlauf, Preſsmost und Nachdruck in ihrer Zus. von einander abweichen. Diejenigen Mostanteile, welche von den gemahlenen Trauben ohne Druck abliefen, sind als Vorlauf bezeichnet. Hiernach wurden die Kelter zugelegt, und so lange langsam aber bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit der Kelter gepreſst, als noch erhebliche Mengen von Most abflossen (Preſsmost). Unter Nachdruck sind die nach dem ersten u. zweiten Umscheitern der Trester gewonnenen Mostmengen zu verstehen. Aus den mitgeteilten Versuchsresultaten lassen sich folgende Schlüsse ableiten. Was das Mostgewicht und den Zuckergehalt anbetrifft, so hat sich zwischen Vorlauf und Preſsmost ein irgendwie erheblicher Unterschied in keinem Falle feststellen lassen. Gröſser waren dagegen in mehreren Fällen die Unterschiede des Nachdrucks gegenüber dem Vorlauf und Preſsmost. Hinsichtlich des Säuregehaltes hat sich ebenfalls zwischen Vorlauf, Preſsmost und Nachdruck in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle ein beachtenswerter Unterschied nicht gezeigt. Die Menge der neben dem Zucker im Moste vorhandenen Extraktstoffe war im Nachdruck immer am gröſsten. Sehr bedeutend sind die Unterschiede im Aschengehalte (steigend vom Vorlauf zum Nachdruck), worauf Vf. an anderer Stelle zurückkommen wird.

Zur Besprechung der praktischen Bedeutung der beobachteten Unterschiede übergehend, bemerkt Vf., daſs die Abweichungen im Zucker- und Säuregehalt des Vorlaufs und Preſsmostes, wenigstens bei der im Rheingau üblichen Methode der Mostgewinnung, verschwindend geringe sind, und keinesfalls eine Trennung beider behufs gesonderter Vergärung rechtfertigen können. Die Abweichungen in der Zus. des Nachdrucks sind allerdings gröſser, aber eine Wichtigkeit ist auch diesen nicht beizumessen, da die Menge des Nachdrucks einen ganz kleinen Teil des Gesamtmostes ausmacht. Es wäre indes denkbar, daſs andere den Wert des Weines wesentlich bedingende Stoffe, z. B. Bouquetstoffe, in Vorlauf und Preſsmost in sehr verschiedenen Mengen vorhanden wären. Wie berechtigt ein solcher Einwand ist, ergiebt sich daraus, daſs der Nachdruck immer einen rauhen, unharmonischen Wein giebt, obwohl die Unterschiede im Zucker- und Säuregehalte oft ganz verschwindend geringe sind In den Nachdruck gehen aus den Hülsen, Kämmen und bei sehr starker Kelterung auch wohl aus den Kernen sehr erhebliche Mengen von Gerbstoff über.

Nach allen Erwägungen geht des Vfs. Ansicht dahin, daſs abgesehen von ge-

wissen Ausnahmefällen, eine Trennung von Vorlauf und Preßmost nicht wünschenswert u. noch seltener durchführbar sein wird. Der weit verbreitete Brauch, namentlich bei besseren Weinen, den Nachdruck für sich vergären zu lassen, findet in den oben über dessen Geschmackseigenschaften gemachten Angaben seine volle Rechtfertigung. (Weinbau und Weinhandel **11**. 115—17. 11/3.) SACHSE.

T. A. Glendinning, *Die Salze der Brauereiwässer*. Für Brauereizwecke sind gipshaltige Wässer von gipsarmen Wässern und von solchen, die an Carbonaten und Sulfaten von Alkalien reich sind, zu unterscheiden. Die gipshaltigen W. eignen sich besser für helle Biere, die an Alkalisalzen reichen für dunkle Biere. Bei der Berechnung der Analysen verbindet man die CO_2 mit Kalk und den Überschuß mit Magnesia; ist ein Überschuß von Kalk vorhanden, so wird dieser als an Schwefelsäure gebunden angenommen. Die Schwefelsäure wird an Magnesia, der Überschuß an Kalk gebunden; die Richtigkeit dieser von der üblichen abweichenden Berechnung folgert der Vf. aus Verss., wonach beim Erhitzen einer Lsg. von Calciumsulfat mit Magnesiumdicarbonat ein fast vollständig aus $CaCO_3$ bestehender Nd. ausfällt, und vier Fünftel der MgO als $MgSO_4$ in Lsg. bleiben. Ist mehr Chlor vorhanden, als von Kali oder Natron gebunden werden kann, so ist dieses als Magnesiumchlorid zu berechnen, da auch aus Lsgg. von Magnesiumdicarbonat und Calciumchlorid Calciumcarbonat beim Erhitzen ausfällt, und Magnesiumchlorid in Lsg. bleibt. In dem bei 110—120° getrockneten Rückstand des W. sind mehrere Salze als Hydrate vorhanden, u. zwar Calciumsulfat als $CaSO_4 + {}^1/_2H_2O$, Magnesiumsulfat als $MgSO_4 + 1H_2O$, Magnesiumnitrat als $Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$, Calciumnitrat als $Ca(NO_3)_2 + 1H_2O$.

Zur Bestimmung der Nitrate verjagt man durch Kochen mit nitratfreier Kalilauge das NH_3, reduziert mit Hilfe eines Zinkkupferpaares die Salpetersäure zu NH_3, destilliert dasselbe und bestimmt es kolorimetrisch nach der NESSLER'schen Methode — In der unter zahlreicher Beteiligung stattfindenden Diskussion wurde nur von einer Seite darauf hingewiesen, daß nach den neueren Anschauungen die Zuteilung bestimmter Säuren an bestimmte Basen eine wertlose Operation ist, da nicht Salze, sondern ihre Ionen in den verd. Lsgg. enthalten sind. (JSI. **12**. 124—27. 28/2. Yorkshire. Section. [6/2.*].) BODLÄNDER.

E. C. Hansen, *Über Krankheiten im Biere, die durch Alkoholgärungspilze hervorgerufen werden. Hefentrübung im Biere, hervorgerufen durch Saccharomyces ellipsoïdeus II und S. Pastorianus III.* Die Krankheit gehörte in den Jahren 1882/83 zu den am meisten gefürchteten. Als Ursache derselben entdeckte Vf. die beiden eben genannten Arten. Die Krankheit kann noch eintreten, wenn S. ellipsoïdeus II nur ${}^1/_{41}$ der Anstellhefe beträgt aber nur, wenn das Bier mit einem Extraktgehalte von wenigstens 7,5% Ball. in den Lagerkeller gebracht wurde, u. wenn die Lagerung unter diesen Verhältnissen nach $2^1/_2$ Monaten unterbrochen wurde. Wurde die Gärung dagegen im Gärkeller fortgeführt, so daß der Extraktgehalt auf 6,7% herunterging, und lagerte man dieses Bier wenigstens drei Monate lang, so zeigte sich die Krankheit nicht mehr. S. Pastorianus III verhält sich ebenso, doch ist S. ellipsoïdeus die schlimmere Hefeart. Die beiden Krankheitshefearten können die Krankheit aber nicht hervorrufen, wenn sie erst am Ende der Hauptgärung, also in dem Stadium, wo die Lagerung beginnt, dem Biere zugefügt werden. Bier, das ohne infiziert zu sein, den Gärkeller verläßt, wird in der Regel von der Krankheit nicht befallen, selbst wenn es in den Lagerfässern oder in den zu denselben führenden Leitungen mit den beiden Krankheitshefenarten in Berührung gelangt. Wenn die Infektion nicht stark war, hatte sie keinen Einfluß auf ein gutes, auf Flaschen abgezogenes Lagerbier. Von S. Pastorianus III konnten sogar verhältnismäßig sehr große Hefemengen dem Biere zugesetzt werden, ohne daß Krankheit herbeigeführt wurde. Die Zugabe eines Tropfens dünnflüssiger Hefe der anderen Art zu 350 ccm

Lagerbier bewirkte eine schwache Hefetrübung aber nur, wenn die Hefe aus jungen kräftigen Zellen bestand. Die Hauptregel aber ist, dafs die beiden Arten am Beginne der Hauptgärung und eigentlich nur in diesem Stadium gefährlich sind.

Saccharomyces exiguus. Dieser von REES aufgestellten Art hat man die Schuld an einer ganzen Reihe von unangenehmen Erscheinungen zugeschrieben. Man wufste indes noch nicht, dafs jede Saccharomycesart Zellen entwickeln kann, die zu der genannten Art gerechnet werden können. Will man bei unseren jetzigen Kenntnissen diesen systematischen Namen noch immer beibehalten, so mufs derselbe zunächst an die Art, die Vf. in seinen Unterss. über das Verhalten der Alkoholgärungspilze zu den Zuckerarten besprochen hat (Mitteilungen der Carlsberger Lab. **2**. Heft 5. 1888) geknüpft werden. Mit dieser Art hat Vf. einige Verss. angestellt, aus denen folgt, dafs sogar eine starke Zugabe derselben am Anfange der Hauptgärung, am Schlusse derselben oder am Schlusse der Lagerung keine Krankheitserscheinung im Lagerbiere hervorruft. Bei mehreren der Verss. machte indes Vf. die Wahrnehmung, dafs eine stärkere Zugabe von S. exiguus eine Verlangsamung der Attenuation in den ersten Stadien der Gärung bewirkt gegenüber dem Fortschreiten der Attenuation bei alleiniger Anwesenheit von Brauereihefe.

Unangenehmer Geruch und Geschmack des Bieres durch S. Pastorianus I hervorgerufen. Das Bier bekommt einen unangenehmen bitteren Geschmack u. üblen Geruch, den Bierkenner als rauchartig bezeichnen. Die Krankheit erscheint nur, wenn S. Pastorianus I in der Anstellhefe vorhanden ist, u. tritt stark hervor, wenn ein Fünftel der Anstellhefe aus dem Krankheitserreger besteht, immer noch wahrnehmbar aber auch bei $^1/_{11}$ und $^1/_{22}$. Die Krankheit tritt eigentlich nur dann auf, wenn die Infektion am Beginn der Hauptgärung stattfindet. Bei einem mit stark infizierter Stellhefe angestellten Vers. zeigte es sich, dafs das Bier auch nach nicht weniger als fünfmonatlicher Lagerung den unangenehmen Geruch und Geschmack noch beibehält. Wenn die Infektion erst in den Lagerfässern oder in den zu diesen führenden Leitungen erfolgt, so bleibt sie unter gewöhnlichen Brauereiverhältnissen wirkungslos. Eine am Ende der Lagerung vorgenommene Infektion des Bieres hat eine ebenso geringe Wirkung.

Jedoch nicht nur auf den Geschmack und Geruch, sondern auch auf die Haltbarkeit des Bieres kann S. Pastorianus I unheilvoll einwirken. Bei den Verss., in denen die genannte Art in der Stellhefe zugegen war, bewirkte sie ferner eine Benachteiligung der Klärung am Ende der Hauptgärung. In den Fällen, in welchen die Infektion erst nach vollendeter Hauptgärung im Gärkeller, also während der Lagerung oder nach Abschlufs derselben erfolgt, hat sie in bezug auf die Haltbarkeit des Bieres keinen Einflufs, wenn nicht verhältnismäfsig grofse Mengen der Krankheitshefe zugegeben werden. (ZBr. **16**. 21—23. 20/1. 30—32. 27/1. 57—59. 17/2. 71—72. 24/2. 77—78. 3/3. 85—87. 10/3. 95—96. 17/3.) SACHSSE.

C. F. Cross u. E. J. Bevan, *Eine Reaktion der Lignocellulosen und die Theorie des Färbeprozesses.* (JSI. **12**. 104—6. 28/2. — C. **92**. II. 501.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Physikalische Entwicklung.* Die physikalische Entwicklung findet statt, wenn durch die Belichtung eine solche Einw. auf die Platte stattgefunden hat, dafs sich nur an den belichteten Stellen Dämpfe von Fll. oder festen Körpern niederschlagen. So beruht z. B. das ursprüngliche Verf. von DAGUERRE auf physikalischer Entwicklung, da sich Quecksilberdämpfe nur auf den belichteten Stellen der Jodsilberplatte niederschlugen; eine chemische Einw. zwischen Quecksilber und belichtetem Jodsilber findet dabei nicht statt. Eine derartige Entwicklungsfähigkeit für Dämpfe besitzen nur anorganische Flächen, nicht aber solche, die mit Albumin, Kollodion oder Gelatine überzogen sind. Auf ihnen kann man aber einen ähnlichen Vorgang hervorrufen, wenn man sie in Fll. bringt, die Metalle gleichsam im status

nascens enthalten. So giebt z. B. eine wss. Lsg. von Gallussäure und Silbernitrat keinen Nd., es scheidet sich aus ihr aber Silber aus, wo sie mit belichtetem Chlorsilber in Berührung ist, und das so erhaltene Bild ist durch physikalische Anlagerung des in der Lsg. gleichsam im Dampfzustande enthaltenen Silbers an das belichtete Chlorsilber zu Stande gekommen. Derselbe Vorgang findet auch statt, wenn man die überschüssiges Silbernitrat enthaltende Chlorsilberplatte in Gallussäure bringt. Die Bilder werden aber reiner, wenn man die ausgewaschene Chlorsilberplatte in das Gemisch von Gallussäure und Silbernitrat taucht. — Ähnlich wie Gallussäure wirken andere organische Entwickler auf Chlorsilberplatten mit überschüssigem Silbernitrat. Vergleicht man die Zeiten, die nötig sind, um in Lsgg. gleicher Konzentration Bilder von der gleichen Stärke hervorzurufen, so ergiebt sich: p-Amidophenol 1, Metol 3, Pyrogallol 9, Gallussäure 45, Tannin 54. p-Amidophenol entwickelt also 54 mal so schnell wie die gleiche Menge Tannin. Der Vf. teilt zum Beweise seiner Anschauungen über physikalische Entwicklung und als Nutzanwendung derselben eine Reihe praktischer Verss. u. Vorschriften mit. (PhotA. **34**. 65; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

H. Wefers Bettink, *Schwefligsäurehaltige Kartons.* Vf. erhielt von einem Photographen zur Unters. eine Karton, welcher zum Aufziehen von Photographien benutzt worden war, dabei aber die unangenehme Eigenschaft gezeigt hatte, nach einiger Zeit auf den Photographien weiße Flecke hervorzurufen. Die Untersuchung ergab, daß die Kartons schweflige Säure, entweder frei oder als saures Salz enthielten, und zeigte ein Versuch, daß sehr verd. freie SS., auch schweflige S., weiße Flecken auf Photographien hervorbringen. Der Nachweis der SO_2 geschah derart, daß die in Stückchen zerschnittenen Kartons mit W. ausgekocht wurden, der Auszug mit Mg-Draht und sehr verd. H_2SO_4 erwärmt u. das entwickelte Gas in eine alkalische Bleilsg. geleitet. Die saure Rk. des wss. Auszuges wurde mit Methylorange nachgewiesen. (NedPh. **5**. 73—78.) MUHLERT.

C. v. John und **H. B. v. Fullon**, *Berthier'sche Brennmaterialprobe.* Die Vff. sind sich bewußt, daß die BERTHIER'sche Probe keine durchaus zuverlässigen Werte giebt, führen dieselbe aber als das einfachste Mittel zur Bestimmung des Heizwertes aus, zum Teil in Verb. mit der Elementaranalyse. Die aus letzterer berechneten Wärmemengen stimmen mit denen guter kalorimetrischer Bestimmungen überein. Die Vff. teilen eine Anzahl von Elementaranalysen österreichischer Kohlen, die daraus berechneten u. die durch die BERTHIER'sche Probe ermittelten Wärmewerte mit. (Arbb. aus dem Lab. der Wiener geolog. Reichsanst.; BHZ. **52**. 89—90. 17/3.) BODL.

Carl Otto Weber, *Eine Erfahrung mit Schießbaumwolle.* Als der Vf. eine Dinitrocellulose, um sie von den letzten Beimengungen von HNO_3 zu befreien, mit verd. NH_3 wusch u. das Produkt bei 70° trocknete, erfolgte nach einiger Zeit eine furchtbare Explosion, durch die der Trockenschrank in kleinste Fragmente zertrümmert wurde. Die Beobachtung ist um so merkwürdiger, weil Dinitrocellulose kaum als Explosivstoff betrachtet werden kann, und weil dieselbe sich erst bei 194—198° entzündet. Der Vf. verweist zur Erklärung auf die Erscheinung, daß sich eine Lsg. von Ammoniumnitrat, die man mit etwas Essigsäure eindampft bei einer bestimmten Konzentration explosionsartig zersetzt. Vielleicht hat das in kleiner Menge auf der Dinitrocellulose fein verteilte Ammoniumnitrat infolge der Einw. irgend einer dazu tretenden Säure eine ähnliche Zers. erlitten, die sich der Dinitrocellulose mitteilte u. deren Explosion hervorrief. (JSI. **12**. 117—18. Manchester Section. [3/2.*].) BODL.

W. Fahrion, *Über den Cholesteringehalt der Thrane.* Als Cholesterin wird die Menge des Unverseifbaren angenommen, welche mit etwas H_2SO_4 eine rote bis rotbraune Färbung giebt. Die Bestimmung des Unverseifbaren führte Vf. nach der HOENIG-SPITZ'schen Methode (**92**. I. 244) aus, mit der Abänderung, daß er die 20 ccm PAe.

direkt in der Platinschale statt im gewogenen Kölbchen verdampfte. Der Rückstand stellte durchweg einen gelben, fettigen, ziemlich fest an der Platinschale haftenden Überzug dar, der sich in A. glatt auflöste. Die Resultate der Analysen finden sich in folgender Tabelle.

Nr.	Bezeichnung des Thrans.	Farbe.	% Unverseifbares.
1.	Dampfmedizinalthran.	Hellgelb.	0,61
2.	—	Nahezu farblos.	0,64
3.	—	Hellgelb.	0,98
4.	Offizineller Leberthran.	Rötlichgelb.	0,54
5.	—	Gelb.	1,08
6.	—	Hellgelb.	1,44
7.	Technischer gelbblanker Dorschthran.	Gelb.	0,63
8.	— — —	Gelb.	1,18
9.	Englisches Codoil.	Gelbrot.	2,62
10.	Braunblanker Dorschthran.	Braun.	1,82
11.	— —	Braun.	2,23
12.	— —	Braun.	2,68
13.	Schwedischer Dreikronenthran.	Braun.	1,40
14.	Fischthran.	Hellgelb.	0,61
15.	—	Rot.	0,82
16.	Fischthran, Levantiner.	Gelbrot.	1,43
17.	Japanfischthran.	Gelb.	0,56
18.	—	Rot.	0,65
19.	—	Braun.	1,44
20.	Sardinenthran.	Gelbrot.	0,62
21.	—	Rot.	0,66
22.	Walfischthran, norwegischer.	Gelbrot.	0,65
23.	—	Gelbbraun, trüb.	1,26
24.	—	Braun.	1,37
25.	Robbenthran, Astrachaner.	Gelb.	0,49
26.	—	Gelbrot.	1,50
27.	Haifischthran.	Gelbrot.	0,93
28.	—	Gelb.	1,24
29.	—	Rot.	4,44
30.	Haifischthran, gedämpft.	Hellgelb.	5,27

(ZAng. **93**. 140—41.) MUHLERT.

W. Fahrion, *Zur Theorie der Lederbildung*. Ähnlich wie der Färbeprozefs kann auch der Gerbprozefs als eine Bildung von festen Lösungen aufgefafst werden. Bei der Lohgerbung entzieht die tierische Haut einer wss. Lsg. den Gerbstoff nie vollständig, und es kann deshalb die Löslichkeit der Gerbstoffe in Hautfasern nicht viel gröfser sein, als in W. Bei der Alaungerbung ist der Unterschied der Löslichkeiten noch geringer, da W. dem weifsgaren Leder den gesamten Gerbstoff entziehen kann. Das Sämischleder ist eine Lsg. von Oxydationsprodukten des Thrans in der Hautfaser. (ChZ. **17**. 394. 22/3.) BODLÄNDER.

Carl Otto Weber, *Über die Oxydation von Baumwolle in alkalischen Bädern*. Die Cellulose enthält eine Aldehydgruppe, und diese wird leicht durch den Sauerstoff der Luft unter Bildung von Oxycellulose in eine Carboxylgruppe verwandelt. Eine solche Umwandlung eines Aldehyds in eine Säure vollzieht sich am besten in Ggw von Alkalien, die die Säuren aufnehmen, und daraus erklären sich die Gewichtsverluste, die unter bestimmten Bedingungen beim Färben von Garn in alkal. Bade beobachtet werden. Der Vf. unterwarf gebleichte Baumwolle, nachdem sie in eine 5%ige Lsg. von NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2B_4O, oder Na_2HPO_4 getaucht worden war, sechs Stunden lang der Einw. von Luft, Luft mit Wasserdampf,

Sauerstoff oder Sauerstoff mit Wasserdampf und bestimmte die Gewichtsverluste, die sie dabei erlitt.

	Gewichtsverlust in Prozenten			
	Sauerstoff	Sauerstoff u. Dampf	Luft	Luft und Dampf
NaOH	11,05	17,3	5,2	9,2
KOH	22,8	29,8	8,4	11,7
Na_2CO_3	8,2	10,1	3,9	5,4
K_2CO_3	13,7	16,4	5,3	6,9
$Na_2B_4O_7$	5,9	6,8	2,2	2,8
Na_2HPO_4	3,1	3,5	2,05	2,3

Die beobachteten Gewichtsverluste drücken nicht die wirklich eingetretenen aus, weil sie zum Teil durch die Aufnahme von Sauerstoff kompensiert werden. Die weitaus stärkere Einw. von KOH und K_2CO_3, als von NaOH und Na_2CO_3 findet ein Analogon in der reichlichen Bildung von Oxalat beim oxydierenden Schmelzen von Sägespänen mit Ätzkali statt mit Ätznatron. (JSI. **12**. 117—18. Manchester. Section. [3/2.*].) BODLÄNDER.

Eugen Bergmann, *Über die Ursache der Luftblasen im Tafelleim.* An den Luftblasen im Tafelleim soll die in dem W., welches die Gallerten vor dem Trocknen enthalten, absorbiert gewesene Luft Schuld sein. (ZAng. 1893. 141.) MUHLERT.

Patente.

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung blauroter schwefelhaltiger Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen.* Bei der Einw. von Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, auf alkylierte Diamidodiphenylmethanderivate in konz. Schwefelsäure erhält man direkt schwefelhaltige, fluoreszierende, blaurote Farbstoffe. Dem Farbstoff aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan kommt folgende Formel zu:

$$(CH_3)_2NC_6H_3<\overset{CH}{\underset{S}{>}}C_6H_3\overset{|}{N}(CH_3)Cl_2.$$

Die Darst. wird in der Weise ausgeführt, daſs man das Methan (2 kg) in eine Auflösung von (2 kg) Schwefelblumen in (20 kg) rauchender Schwefelsäure (von 25% Anhydridgehalt) einträgt und 2 Stunden bei 30—35° durchrührt. Der fertige Farbstoff wird aus der wss. Lsg. mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Er färbt Seide in neutralem Bade, ebenso tannierte Baumwolle lebhaft rotviolett ohne Fluoreszenz. Einen Wollfarbstoff von gleicher Nuance erhält man aus Diäthyldibenzyldiamidophenylmethan. (Pbl. **14**. 102. DRP. 65 739. 20/2. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen.* Blaue Farbstoffe für Wolle werden erhalten, wenn man die Disulfosäuren der im Hauptpatent genannten Diamidodiphenylmethanderivate statt mit Dimethylanilin etc. hier mit Diphenylamin, Methyl-(Äthyl-)diphenylamin, Methoxy- u. Äthoxydiphenylamin einer gemeinsamen Oxydation mit Dichromat in wss. Lsg. unterwirft. Die Farbstoffe sind durchschnittlich etwas schwerer löslich wie die des Hauptpatentes, zeigen jedoch im allgemeinen die gleichen Eigenschaften. (Pbl. **14**. 102. DRP. 65 733. 8/1. 91. — Zus.-Pat. zu 62 339. 30/12. 90.; C. **92**. II. 384.)

Schluſs der Redaktion: den 4. April 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 17. 26. April.

Apparate.

Flaschenbürette. Bei der in Fig. 54 gezeichneten Bürette ist das in den Gummiball ragende obere Ende zu einer feinen Kapillarspitze ausgezogen, wodurch verhütet wird, dafs nach der Aufhebung des Druckes auf den Gummiball die Luft mit zu grofser Heftigkeit durch die Fl. in letzteren dringt und Flüssigkeitsteilchen mit fortreifst. WARMBRUNN, QUILITZ u. Co. in Berlin liefern solche Büretten mit Teilung von 0—5 ccm und von 0—10 ccm, beide in $^1/_{10}$ ccm. Auch gröfsere Flaschenbüretten (250, bezw. 400 ccm in $^1/_2$ ccm) für Reagenzien sind zu haben. Gesetzlich geschützt. (ChZ. **17**. 454.) ARENDT.

Fig. 54.

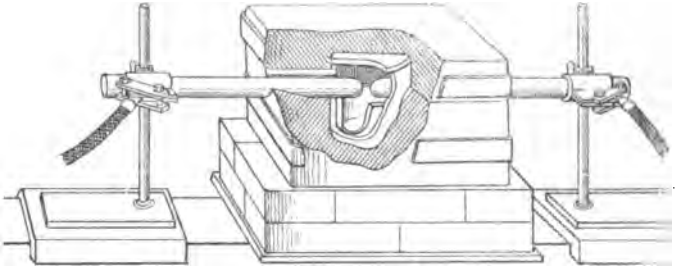


Fig. 55.

Henri Moissan und **Jules Violle**, *Ein elektrischer Ofen.* Der Ofen besteht wesentlich aus einem Kohlecylinder, in dessen Inneren der elektrische Funken zwischen zwei horizontalen Elektroden überspringt. Der Cylinder hat gleiche Höhe und Durchmesser, er besteht aus einem Stück eines Rohres aus Kohle, das mit dem unteren Ende auf einer Platte von demselben Materiale ruht und oben von einer Kohlenscheibe von gleichem Durchmesser geschlossen ist. Zwei Ausschnitte lassen die Elektroden hindurch. Der Cylinder steht in einem Block von Kalkstein, ähnlich denen, die DEVILLE und DEBRAY bei ihren grofsen Platinschmelzverss. anwandten. Der Cylinder ist von den Kalkwandungen durch eine 5 mm dicke Luftschicht getrennt und ruht auf einer Unterlage von Magnesia. Die Dimensionen des Apparates hängen von der verfügbaren elektrischen Kraft ab. Für Ströme zwischen 300 und 500 Ampère nehmen Vff. eine Kohlenröhre von 6,5 cm Durchmesser, als Elektroden dienen Kohlecylinder von 3—3,5 cm Durchmesser, und der Kalksteinblock hat ungefähr 20 cm Höhe, 25 cm Breite und 30 cm Länge. Der Deckel von derselben Oberfläche hat eine Dicke von 4—5 cm. Die als Elektroden dienenden Kohlecylinder werden von eisernen Klammern getragen und lassen sich durch eine Schlittenvorrichtung nach Willkür von einander entfernen oder sich nähern. Sie erhalten den Strom durch Zwingen von rotem Kupfer, die mit starken Backen armiert sind, zwischen denen man die Enden des elektrodynamischen Kabels einquetscht.

Von den beiden Apparaten eignet sich der erste (Fig. 55) zur Schmelze von widerstandsfähigen Metallen wie Chrom und Mangan. Er enthält auf dem Boden des Cylinders einen Kohlentiegel mit dem Reduktionsgemische. Der zweite (Fig. 56) ist bestimmt zu kalorimetrischen Unterss. über die Temperatur des Bogens. Der Boden des Cylinders wird hier durch eine nach Art einer Schublade bewegliche Platte gebildet. Am positiven Pole befindet sich ein Kohlenstück, das von einem Stift aus

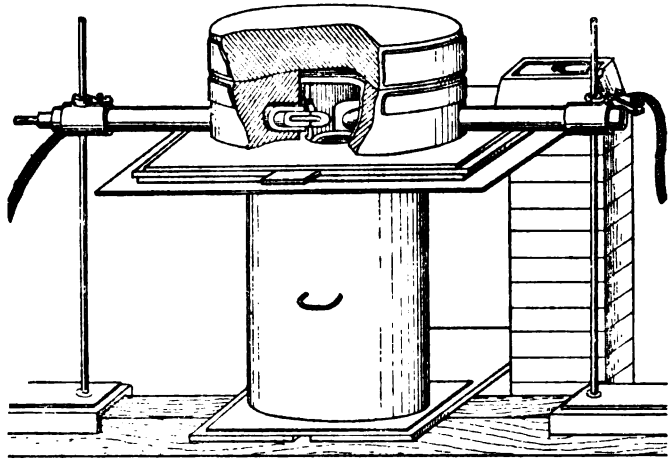


Fig. 56.

demselben Materiale gehalten wird, welcher mit gelinder Reibung in eine Kohlenröhre gleitet. Man hat nur im passenden Augenblicke an dem Stifte zu prüfen, um das in Graphit umgewandelte Kohlestück, nachdem es die gewünschte Temperatur angenommen hat, in das darunter stehende Kalorimeter fallen zu lasen. Die erhaltenen Temperaturen schwanken natürlich nach der Dauer des Vers. und der Gröfse des Ofens. Je mehr man das kalorische Feld einschränkt, um so mehr nähert man sich dem überhaupt erreichbaren Maximum. Thatsächlich erreichen Vff. mit ihren App. Temperaturen von mehr als 3000°. (Cr. **116**. 549—51. [13/3.].) SACHSSE.

Ed. Donath, *Metallener Destillationskühler.* Vf. hat seinen früher (**92**. II. 242) beschriebenen Rückflufskühler zum Abdestillieren eingerichtet, indem er denselben unten durch den konischen Boden *b* (Fig. 57 S. 763) mit geradwandigem Fortsatz zur Aufnahme des Korkes *k* schlofs. Die Dämpfe steigen aus dem Destillierkolben *D* (Fig. 58), durch *r* auf, verdichten sich in dem Dephlegmationskonus D_1 und an der äufseren Wand des Kühlers *R* und tropfen auf den konischen Boden *b*, von wo sie durch das anfangs etwas aufwärts gebogene Rohr *e—g* abfliefsen. Die obere Verlängerung des Dephlegmationskonus *D*, ist durch einen Stopfen *a* verschlossen. — Der früher beschriebene Rückflufskühler (l. c.) kann, wie aus Fig. 59 ersichtlich, auch nach Art des FARNSTEINER'schen Kühlers (**92**. II. 437) in Verb. mit jedem beliebigen Kolben gebraucht werden, wobei man denselben ohne weiteren Stopfen einfach in den Hals des Kolbens einhängt. Die Apparate werden von PAUL BÖHME in Brünn, Antonsgasse, geliefert. (ZAng. 1893. 131—32. Brünn. Chem.-Techn. Lab. Hochsch.) MUHLERT.

L. Gebek und **A. Stutzer**, *Schüttelapparat für Flüssigkeiten in feineren Glasgefäfsen, insbesondere zur Fuselbest. des Alkohols.* Auf einem festschraubbaren Gestell *G* (Fig. 60 S. 763) ruht vermittels Stahlfedern *s* die hölzerne Platte *A*, welche durch

die auf einem Exzenter laufende Schiebestange *S* in horizontale Bewegung versetzt werden kann. Die den Exzenter tragende Welle kann durch Hand- oder Trans-

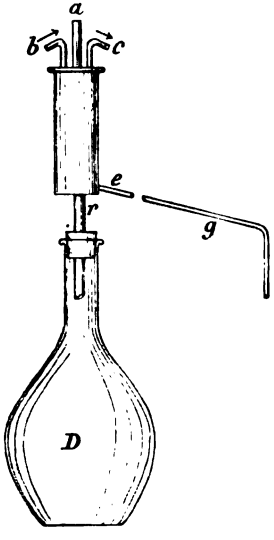


Fig. 57.

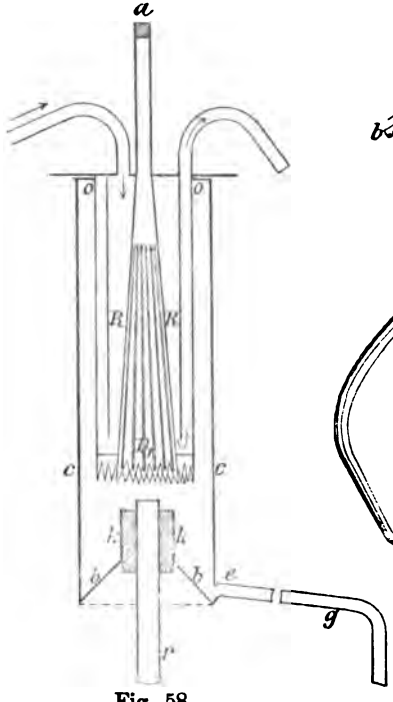


Fig. 58.

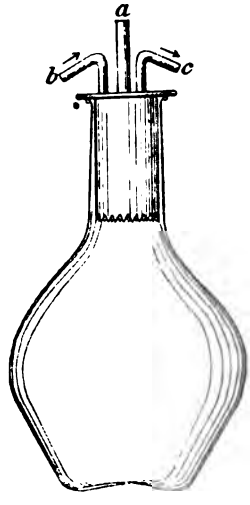


Fig. 59.

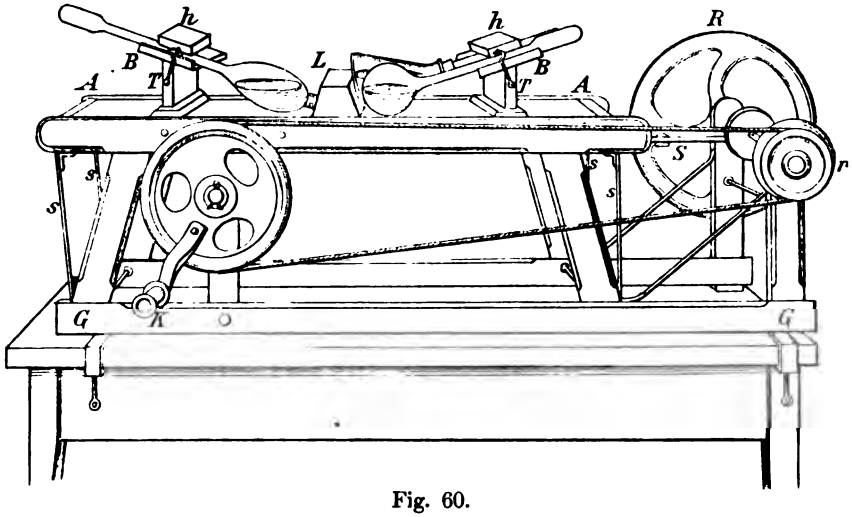


Fig. 60.

missionsbetrieb in Umdrehung versetzt werden. In der Mitte der Platte *A* liegt eine konische Holzleiste mit 12 Bohrungen, in welche die Stopfen der Glasgefäße passen,

zu beiden Seiten befinden sich die Stützen T, auf welchen mit weichem Stoff ... zogene, den Bohrungen der Mittelleiste gegenüberliegende Nuten tragende La... sitzen. Durch die vermittels Haken zu befestigenden Schienen h, welche ... Lager B gebaut sind, werden die Glasgefäße festgehalten. Der App. ist 1 m l... 0,5 m breit, 0,3 m hoch. Sein Gang ist, bei 200 Touren in der Minute, ein ... ruhiger, fast geräuschloser. — Die Leisten L und T lassen sich entfernen und ... andere Vorrichtungen, z. B. zum Sieben von Thomasschlacken und Sämereien, ... SOXHLET'schen Milchbestimmung etc. ersetzen. Der App. wird von JULIUS SCHÄ... in Bonn hergestellt. (ZAng. 1893. 132—33.) MÜHLERT.

C. Mann, *Absorptions- und Waschapparat.* In einen stehenden Glascylin... (Fig. 61) wird eine Röhre eingeschoben, an welcher mehrere Kugeln derart angeblasen ... daß die Wände des Cylinders durch dieselben soeben peripherial berührt ... Füllt man den Cylinder zur Hälfte mit einer Absorptionsfl. und leitet unter D... Gas ein, so sammelt sich nach dem Verdrängen der Fl. aus dem Rohre unter j... Kugel das unabsorbierte Gas an, so daß sich so viele Fl.-Schichten bilden, als Kug... vorhanden sind. Da die Kugeln den Cylinder nicht hermetisch abschließen, ... durchdringt bei fortgesetztem Einleiten das Gas an je einem Punkte alle ... Schichten u. kommt in kleinen Blasen mehrmals, wie beim LIEBIG'schen Kaliapp... mit der Fl. in Berührung. — Bezugsquelle: J. W. ROHRBECK's Nachf. in Wien ... (ZA. **32**. 186.) HEFELMANN.

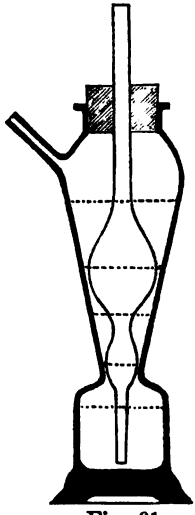


Fig. 61.

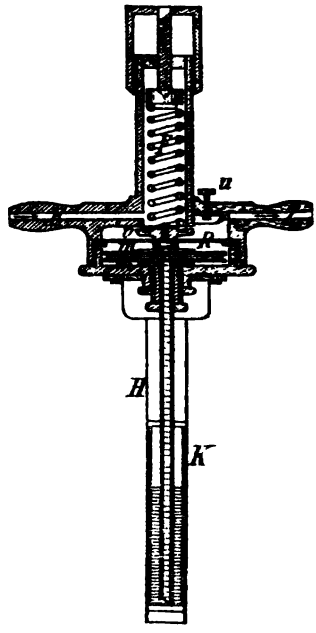


Fig. 62.

Porges, *Präzisionsthermoregulator.* Das Instrument (Fig. 62) ist ganz aus M... gefertigt und enthält kein Hg, so daß es im fertigen Zustand versch... werden kann. — Figur 62 zeigt die Einrichtung des Apparates. Die Wir... desselben beruht auf der Thatsache, daß der Druck gesättigter Dämpfe mit ...

Temperatur stets in bestimmtem, unveränderlichem Zusammenhang steht. Eine in einer röhrenförmigen Kapsel *k* jeweilig eingeschlossene Fl. von bestimmtem, passendem Siedepunkt überträgt ihren Dampfdruck durch Aufblähen einer Membran auf das die Gaszufuhr abschliefsende Ventil *V*. Letzteres steht aufserdem unter der Einw. einer Spiralfeder *F*, die bezweckt, den von aufsen auf der Membran lastenden Druck zu verändern, und dadurch ermöglicht, die Wirkung des Ventils innerhalb der Grenzen von ca. 30° beliebig zu verlegen. — Das Gas tritt bei *E* in den Apparat, erfüllt bei offenem Ventil *V* den Raum *R* und entweicht bei *Z* nach dem Brenner. Steigt die Temperatur, so blähen sich die Membranen *mm* auf und schliefsen nach und nach den Gaszutritt nach *R* ab. Tritt eine Abkühlung ein, so wird das Ventil durch den verminderten Gasdruck entlastet, das Gas strömt wieder kräftiger zu, die Flamme wächst, und durch dieses prompt sich wiederholende Spiel gelingt es, die Temperatur konstant auf der gewünschten Stufe zu halten. Die Umgangsleitung *U* verhindert unter allen Umständen das völlige Erlöschen. (Circ. v. LENOIR und FORSTER in Wien IV.; ZA. **32**. 211—12.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. H. Perkin, *Die magnetische Drehung und das Brechungsvermögen von Äthylenoxyd.* Es werden folgende Beobachtungen am Äthylenoxyd mitgeteilt. D^{4}_{4}. 0,8989, D^{7}_{4}. 0,886 54, D^{7}_{7}. 0,8867, D^{10}_{10}. 0,8824; molekulare, magnetische Drehung bei 8° 1,935, Molekularrefraktion bei 7°, A = 17,680, Dispersion G—A = 0,5494. Die magnetische Drehung und das Brechungsvermögen sind sehr gering. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 143. 24/3.) BODLÄNDER.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Über das Emissionsspektrum des elementaren Siliciums und den spektrographischen Nachweis dieses Elementes.* Im ultravioletten Teil des Funkenspektrums des krystallisierten Siliciums wurden aufser den von HARTLEY angegebenen 10 Linien noch 32 neue Linien nachgewiesen, die sich viel weiter ins Ultraviolette erstrecken; eine neue charakteristische Liniengruppe besteht aus 4 Linien von den Wellenlängen 2217,2, 2212,3, 2211,5 und 2208,5; eine neue Hauptlinie hat die Wellenlänge 2122,8. Das Spektrum wurde zwischen Siliciumelektroden in Luft oder in Chlorsilicium, beim Durchschlagen des Flaschenfunkens durch den Dampf von Chlorsilicium, im Funken der mit flüssigem Chlorsilicium imprägnierten Holzkohle und im kräftigen Flaschenfunken bei Anwendung von Kohleelektroden, die mit wss. Kieselflufssäure getränkt waren, beobachtet. (K. Akad. d. Wiss. [19/1.*]; Sep.v. Vff.) BODLÄNDER.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Über das Linienspektrum des elementaren Kohlenstoffes im Induktionsfunken und über das ultraviolette Funkenspektrum nasser und trockener Holzkohle.* Die Holzkohle war nach BUNSEN's Methode gereinigt und durch Weifsglühen leitend gemacht worden. Das Funkenspektrum wurde in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder CO_2, sowie an der atmosphärischen Luft hergestellt und photographiert. Die Hauptlinien hatten die Wellenlängen 4267,5, 2837,4, 2836,2, 2747,3, 2511,8, 2508, 2479,0 und 2296,8. Das von ÅNGSTRÖM und THALÉN beobachtete Linienspektrum rührt nicht von Verunreinigungen her, und es sind höchstens zwei Liniengruppen darin zu streichen. WATTS führt viele fremde Linien als C-Linien an, HARTLEY und ADENEY verwechseln Cyanlinien mit C-Linien.

Im Funken zwischen Kohleelektroden erscheinen sehr verschiedene Spektren, je nachdem man die Kohle an der Luft, im Wasserstoff oder in CO_2, in trocknem oder nassem Zustande spektroskopisch prüft. Man erhält das Linienspektrum der Kohle, ein schwaches Bandenspektrum derselben in einer Wasserstoffatmosphäre bei schwachen Funken, Cyanbanden bei Ggw. von Stickstoff „Luftlinien", bei nasser

Kohle und schwachen Funken, das Bandenspektrum des Stickstoffs, das Spektrum des Wasserdampfes, zuweilen mit H- und O-Linien gemengt, bei nasser Kohle, CO-Banden bei Ggw. von Luft oder CO_2, Sauerstofflinien bei Ggw. von Luft oder von CO_2, das ultraviolette Emissionsspektrum des NH_3 bei nassen Elektroden und schwachen Induktionsfunken ohne Flasche an der Luft, das Absorptionsspektrum von Untersalpetersäure in geschlossenen Gefäfsen bei Ggw. von Luft. Will man imprägnierte Kohlenspitzen für die Unters. von ultravioletten Emissionsspektren der Metallsalze benutzen, so mufs man alle diese Spektren berücksichtigen. Am einfachsten sind die Erscheinungen bei nassen Kohleelektroden mit starken Flaschenfunken in einer H-Atmosphäre. (K. Akad. d. Wiss. [19/1.*]. Sep. v. Vff.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Matignon**, *Verbrennungswärme gechlorter Verbindungen.* (An. [6.] **28**. 565—75. — C. **92**. II. 565.) ARENDT.

De Sanderval, *Dissociation von Chlornatrium.* Erhitzt man eine poröse Thonröhre in einer Atmosphäre von Chlornatriumdämpfen u. trockner Luft, so erfüllt sie sich mit Chlor, während die äufsere Atmosphäre nur wenig freies Chlor enthält. Der Apparat besteht einfach aus einer porösen Thonröhre, die in eine Porzellanröhre oder Eisenröhre eingeführt ist. Das ganze liegt in einem Röhrenofen. Das Chlornatrium befindet sich in dem ringförmigen Zwischenraume der beiden Röhren, wo es vergast wird. Wenn man den Ofen passend neigt, so erhält man einen genügenden Zug, um in diesen Raum die notwendige Luft zu führen, wenn der zur Trocknung der Luft bestimmte Apparat nicht zu grofsen Widerstand bietet. Vf. sagt, dafs er die Theorie dieser Erscheinung schon in einem der Akademie 1886 eingereichten Manuskript entwickelt habe. (Cr. **116**. 641. [20/3.].) SACHSSE.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe (einschliefslich der Fluoreszenz). VII. Die Phtaleïne und Fluoresceïne.* (Forts. zu S. 247.) Das Phenolphtaleïn und die verwandten Körper, sowie die Rhodamine schienen anfänglich für die Anschauungen des Vfs. über den Ursprung der Farbe eine Schwierigkeit zu bilden, da durch ihre Formeln ihre Färbung nicht erklärt werden konnte. Inzwischen hat BERNTHSEN nachgewiesen, dafs die Rhodamine bei der vereinten Wirkung von Alkohol und HCl Ä. bilden, dafs sie also Carboxylverbb. und nicht Laktone sind; die Färbung, die Phenolphtaleïn unter der Einw. von Alkalien zeigt, rührt daher, dafs dabei das farblose Lakton hydrolysiert und in ein intermediäres Produkt verwandelt wird, aus dem durch Abspaltung von W. ein chinonartiger Körper entsteht:

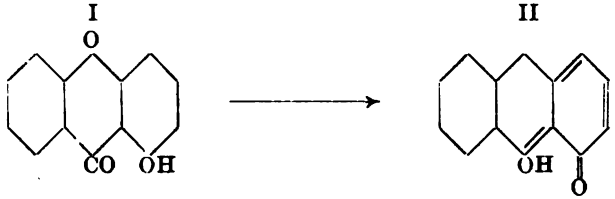
$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ >O\\ C{=}(C_6H_4.OH)_2\end{cases} + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO_2H\\ C(OH)(C_6H_4.OH)_2\end{matrix}$$

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO_2H\\ C(OH)C_6H_4.OH\\ |\\ C_6H_4.OH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO_2H\\ C.C_6H_4.OH\\ \|\\ C_6H_4O\end{matrix}$$

Auch FRIEDLÄNDER (S. 521) hat aus dem Nachweis, dafs Phenolphtaleïn mit Hydroxylamin in alkal. Lsg. ein Oxim bildet, den Schlufs gezogen, dafs Phenolphtaleïn und die verwandten Phtaleïne chinonartige Verbb. sind. Die Fluoresceïne hält FRIEDLÄNDER für verschieden von den Phtaleïnen, weil er aus ihnen keine Hydroxime bereiten konnte, und er glaubt, dafs sie ihrer xanthonartigen Struktur ihre Farbe verdanken. Indessen kann man nach der Ansicht Vfs. auch annehmen, dafs, selbst wenn die Fluoresceïne Xanthonderivate sind, ihre Färbung durch eine Umlagerung aus der Form I in die Form II hervorgerufen wird.

Dafs das Lakton Phenolphtaleïn, wie aus seiner Verwendung in der Alkalimetrie hervorgeht, durch die geringsten Mengen Alkali so leicht hydrolysiert wird, liegt vielleicht nicht an einer Unbeständigkeit des Laktonringes, sondern an der Ggw. einer

Hydroxylgruppe in p-Stellung zu dem C-Atom, an welches die Phenolreste gebunden sind. Vielleicht entsteht dabei zunächst ein wasserhaltiges Metallderivat des Phenols, und das hierdurch in die intramolekulare Wirkungssphäre gebrachte W. und Metall bewirken die hydrolytische Spaltung. Es würde von diesem Gesichtspunkt aus von Interesse sein, die Geschwindigkeit zu untersuchen, mit welcher Phtalid und verschiedene seiner Derivate hydrolysiert werden. Hervorzuheben ist auch, daſs nach BERNTHSEN die wasserfreie Rhodaminbase in Bzl. eine farblose Lsg. bildet u. daraus in groſsen farblosen Krystallen erhalten werden kann, daſs dagegen die wss. Lsg. gefärbt ist, und daſs aus ihr ein intensiv gefärbtes Pentahydrat krystallisiert.



farblos gefärbt

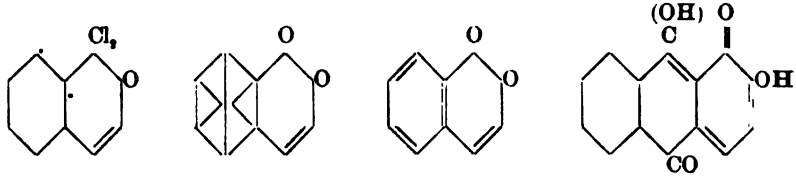
Der chinonartige Charakter so stark fluoreszierender Körper wie der Fluoresceïne und Rhodamine kann als wichtiges Argument für die Annahme gelten, daſs die Fluoreszenz eine Art Farbe ist. Alle chinonartigen Verbb. würden fluoreszieren, wenn nicht die Strahlen, welche die Ursache der Fluoreszenz sind, zuweilen in der Lsg. absorbiert werden. (LChS. [2/3.*]. ChN. **67**. 143—44. 24/3.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe. VIII. Die Beschränkung der Farbe auf wirklich chinonartige Verbindungen. Änderung der Farbe als Anzeichen einer Änderung der Struktur, z. B. beim Alizarin.* Eine chinonartige Verb. kann als ein Hexaphen definiert werden, d. h. als eine ungesättigte, ringförmige Verb., die sechs Elemente enthält, von denen zwei aus C⊃R″-Gruppen in p- oder o-Stellung bestehen. Es scheint keine gefärbten Verbb. zu geben, die nur eine C⊃R″-Gruppe enthalten, oder die zwei solche Gruppen in einem gesättigten Ring enthalten, oder in welchen der Ring mehr oder weniger als sechs Elemente enthält. Die Succinobernsteinsäure und ähnliche sind nur scheinbar Ausnahmen von der Forderung, daſs der Ring ungesättigt sein muſs, weil die gefärbten Verbb. als isodynamische Formen der ungefärbten angesehen werden können. Diacetyl und Dibenzoyl (Benzil) sind wahrscheinlich in Wirklichkeit farblos u. ersteres nur gefärbt durch die Beimengung eines Kondensationsproduktes, des Dimethylchinons. Die durch Chlorierung von β-Naphtol von ZINCKE erhaltene Verb. I ist intensiv gelb gefärbt. Wahrscheinlich ist die Gruppe CCl_2 in dieser und in ähnlichen Verbb. der CO-Gruppe äquivalent. J. THOMSON hat im vierten Bande der thermochemischen Unterss. darauf hingewiesen, daſs die gröſsere Wärmeentwicklung bei der Bildung symmetrischer Dichlorderivate wahrscheinlich der teilweisen Neutralisation der Restaffinität eines Chloratoms durch das andere ihren Ursprung verdankt, daſs also zwei Chloratome sich mit einander vereinigen, wenn auch sie an andere Atome gebunden sind, daſs also 2Cl äquivalent ist R″.

Da die Ggw. von 2C⊃R″-Gruppen in einem gesättigten Ringe keine Färbung bedingt, scheint das Zusammenwirken dieser Gruppen zusammen mit den Doppelbindungen die Farbe zu verursachen. Daſs die *Naphtachinone* und das oben erwähnte Ketochlorid gefärbt sind, kann dahin gedeutet werden, daſs schon eine Doppelbindung neben 2C⊃R″-Gruppen ausreicht, um Farbe hervorzurufen. Es wäre aber auch möglich, daſs die Naphtachinone nicht Derivate des zentrischen Benzols II, sondern solche des „äthenoiden“ Benzols, III, sind, in welchem Falle zwei zu den

CO-Gruppen symmetrische Doppelbindungen vorhanden sind. *Anthrachinon* ist nicht als Derivat des zentrischen Benzols aufzufassen, in welchem die Mittelgruppe gesättigt wäre.

I II III IV



Die Farbe der p-Chinone und ihrer Derivate ist immer gelb, die der o-Chinone rot. Daſs *Alizarin* eine rote Farbe besitzt, steht mit der üblichen Formel nicht im Einklang; man kann aber Alizarin auch als eine Umlagerungsform des Dihydroxyanthrachinons, IV, betrachten. Unter dieser Annahme unterliegt die Erklärung keiner Schwierigkeit, weshalb die Monhydroxyanthrachinone keine Farbstoffe sind, u. weshalb die Einführung zweier Hydroxylgruppen in das Anthrachinon von solcher Wichtigkeit ist. Man kann ferner, von dieser Anschauung ausgehend, erwarten, daſs ein aus Alizarin dargestelltes Monäthoxyderivat, wenn es eine α-Äthoxygruppe enthält, dem Anthrachinon ähnlich ist, während eins mit einer β-Äthoxygruppe mehr dem Alizarin ähnelt. In der That giebt es zwei verschiedene Monäthoxyverbb., ein rotes und ein gelbes. Auch die *Chloranilate* sind vielleicht nicht Derivate des p-Chinons, sondern durch Umlagerung bei ihrer Bildung in solche des o-Chinons übergegangen. Die *Phenochinone* und *Chinhydrone* sind als Molekularverbb. aufzufassen, und die Änderung der Farbe bei ihrer Bildung ist dadurch zu erklären, daſs die C⊃R″-Gruppen durch die Anlagerung von Phenol beschwert werden. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 144—45. 24/3.) BODLÄNDER.

William Ackroyd, *Über den Ursprung der Farbe. IV. Schwingungen, Ätherbrecher, Sauerstoff.* (Forts. zu S. 508.) Die Ursache der verschiedenen Farbenabsorption eines Körpers bei verschiedenen Temperaturen sucht der Vf. nicht in einer Zunahme ihrer Schwingungen, sondern in einem Zerfall der Moleküle. Die Wirkung der ponderablen Moleküle auf die Ätherwellen vergleicht der Vf. der Wirkung der Klippen und Inseln auf die Brechung der Meereswellen und bezeichnet deshalb die Moleküle absorbierender Stoffe als Ätherbrecher. Die blaue Farbe des flüssigen Sauerstoffs entspricht der Stellung dieses Elementes in der Gruppe des Schwefels. (ChN. **67**. 147—48. 30/3.) BODLÄNDER.

E. Petersen, *Über die Dissociationswärme einiger Säuren.* Von ARRHENIUS (**89**. II. 434; **92**. I. 845) ist die Neutralisationswärme einer Anzahl Säuren aus der Dissociationswärme des W., der Säure, der Basis und des Neutralsalzes ermittelt, welch' letztere drei thermodynamisch aus der Änderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur berechnet worden sind. Obwohl die Übereinstimmung mit der Erfahrung gut war, hat man doch keine sichere Gewähr für die Richtigkeit der Dissociationswärmen der gelösten Stoffe, weil sie nur einen sehr kleinen Betrag zur beobachteten Neutralisationswärme liefern. Vf. hat daher die Dissociationswärmen einiger Säuren direkt dadurch zu messen gesucht, daſs er ihre Verdünnungswärme und die Wärmeentwicklung bei der Einw. einer Säure auf ihr Neutralsalz bestimmte. (Leider hat Vf. nicht den unstreitig sichersten Weg eingeschlagen, nämlich die Wärmeentwicklung beim Zusatze einer starken Säure zum Salze einer schwachen Säure bestimmt, die fast glattauf die Dissociationswärme liefert. D. Ref.)

Die Verdünnungswärme wurde im Mischungskalorimeter gemessen u. andererseits theoretisch aus dem Produkt der von ARRHENIUS angegebenen Dissociationswärmen mit der Zunahme des Dissociationsgrades infolge der Verdünnung berechnet. Die nachfolgenden Zahlen beziehen sich auf eine Verdünnung von 2 bis auf 8 Liter.

	Verdünnungswärme	
	berechnet	gefunden
H_3PO_2	663 cal.	713 cal.
$CCl_2H.COOH$	596	459
H_3PO_4	219	115
HF	116	111
HCl	43	80
HNO_3	38	74
HBr	24	35
$C_2H_4(COOH)_2$	—6	—59

In Anbetracht der Unsicherheiten der Messung so geringfügiger Wärmemengen u. der Unsicherheiten in der Berechnung des Dissociationsgrades ist der Parallelismus beider Zahlenreihen auffallend gut.

Fügt man eine schwache Säure zu einem ihrer Salze (z. B. Na-Salz), so geht der Dissociationsgrad der Säure stark zurück, während der des Salzes nur unbedeutend zunimmt. Es zeigte sich auch hier, daſs in den Fällen, wo die Theorie eine merkbare Wärmetönung vorherrschen lieſs, eine solche stattfand, und zwar ungefähr in dem erwarteten Grade.

Schlieſslich hat Vf. auch noch zur Kontrolle der aus dem Leitungsvermögen berechneten Dissociationsgrade der Säuren ihre Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt; die auf letzterem Wege für den Dissociationsgrad erhaltenen Zahlen stimmten gut mit jenen überein. Anders verhalten sich bekanntlich die Neutralsalze, die etwas gröſsere Gefrierpunktserniedrigungen liefern, als die Theorie verlangt, was jedoch für die Messungen des Vfs. unwesentlich ist, weil der Dissociationsgrad der Salze nur als unbedeutendes Korrektionsglied in die Rechnung eingeht. (ZP. **11**. 174—84. 24/2. Lab. Kopenhagen.) NERNST.

H. Sachse, *Eine Deutung der Affinität.* Vf. denkt sich das tetraederförmige C-Atom von Kreisströmen erfüllt und nimmt ferner an, daſs die allgemeine Massenanziehung bei sehr groſser Nähe in Abstoſsung übergeht; darf man die Gestalt auch beliebiger anderer Atome mit irgend welchen Polyedern identifizieren, so sollen die gleichen Hypothesen auf alle Elemente in analoger Weise anwendbar sein. Die Bindung denkt sich Vf. in einer Berührung, sei es in einem Punkt, sei es in einer geraden Linie, sei es in einer Ebene, bestehend. Die Wertigkeit soll als Anzahl der stabilen Punktberührungen gegeben sein, die ein Atom gleichzeitig einzugehen vermag, und hängt von der geometrischen Form des Atoms ab. Die Kreisströme sollen ferner die Fähigkeit besitzen, unter dem Einfluſs äuſserer Umstände sich zu richten; die durch sie bedingten Affinitätspunkte sollen ferner je nach Umständen den Charakter eines negativen oder positiven Magnetpols besitzen. Aber da die Kreisströme gerichtet werden können, so soll sich auch ein positiver Pol infolge äuſserer Einw. in einen negativen verwandeln können (oder umgekehrt), u. dies soll es erklären, daſs auch gleichartige Pole einer gegenseitigen Bindung fähig sind. Daſs sich mit diesen ziemlich allgemein gehaltenen Hypothesen die Prinzipien der Stereochemie leicht in Einklang bringen lassen, ist ohne weiteres klar. (ZP. **11**. 185 bis 219. 24/2.) NERNST.

W. C. Dampier Whetham, *Ionengeschwindigkeiten.* Die von OLIVER LODGE vor einigen Jahren angegebene Methode, um die von KOHLRAUSCH aus dem Leitungsvermögen berechneten Ionengeschwindigkeiten direkt zu messen, beruht auf der Untersuchung der Verschiebung einer Farbgrenze in zwei sich berührenden Lsgg. durch einen hindurchgeleiteten Strom. Seien AC und BC zwei Salze, deren Lsgg. sich berühren (Fig. 63), und deren nicht gemeinschaftliche Ionen A und B verschiedene Farbe besitzen; dann wird die Farbgrenze sich mit der Geschwindigkeit ver-

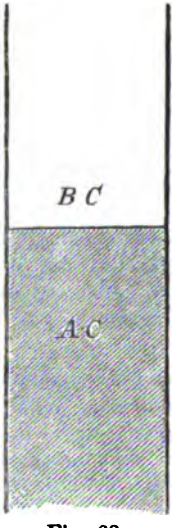


Fig. 63.

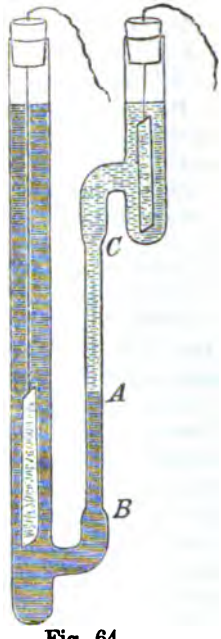


Fig. 64.

schieben, mit welcher diese beiden Ionen infolge des Stromes wandern. Fig. 64 zeigt den benutzten Apparat, durch den der Strom einer Batterie von 26 Akkumulatoren geschickt wurde. Die beobachteten Verschiebungen der Farbgrenze ergaben sich dem Potentialgefälle (das aus Stromstärke und spezifischen Widerstand der Lsgg. berechnet wurde) im Sinne der Theorie proportional. Untersucht wurden die Kombinationen: Kupferchlorid und Ammoniumchlorid, Kaliumdichromat und Kaliumcarbonat, Kaliumpermanganat und Chlorkalium, und zwar in Lsgg. gleichen spez. Widerstandes, was die Rechnung vereinfacht; es ergaben sich folgende Geschwindigkeiten $\left(\frac{cm}{sec}\right)$ pro Volt Potentialgefälle:

	beobachtet	berechnet
Kupfer . . .	0,00031	0,00031
Chlor	0,00058	0,00053
Dichromatgruppe	0,00047	0,000473

Die Übereinstimmung mit den nach KOHLRAUSCH berechneten Werten ist vorzüglich. In alkoholischen Lsgg. ergeben sich folgende Geschwindigkeiten:

$$Cl = 0{,}000\,026, \quad NO_3 = 0{,}000\,035, \quad Co = 0{,}000\,044.$$

Die Summe der Ionengeschwindigkeiten lieferte auch hier der Theorie gemäfs die Leitfähigkeit. (ZP. **11**. 220—26. 24/2. Cambridge.) NERNST.

E. Nickel, *Über graphochemisches Rechnen. IV. Zur Theorie der Umsetzungsgleichungen bei der englischen Kupferarbeit.* Vf. giebt ein in Kürze nicht zu erläuterndes Verf. an, um mittels Parallelkoordinaten auch die Beziehungen zwischen fünf Veränderlichen graphisch in der Ebene darzustellen. (ZP. **11**. 265—74. 24/2.). NERNST.

Anorganische Chemie.

T. L. Phipson, *Die chemische Konstitution der Atmosphäre von entfernten geologischen Perioden bis auf unsere Zeit.* KÖNE hat angenommen, dafs die Menge der CO_2 und des Stickstoffs in den ältesten Epochen am gröfsten war, und seitdem beständig abnahm, indem sich Kohlenstoff und Stickstoff in der Kohle ablagerten, während Sauerstoff zuerst fehlte und langsam zunahm. Die ersten Lebewesen waren Anaeroben. Der Vf. bespricht kritisch diese Anschauungen des verstorbenen belgischen Chemikers. (ChN. **67**. 135—36. 24/3.) BODLÄNDER.

S. U. Pickering, *Die Hydrate des Chlorwasserstoffs.* (LChS. [16/2.*]; ChN. **67**. 129—30. 17/3. — C. **93**. I. 596.) BODLÄNDER.

A. Gassmann, *Über Bromwasserstoffsäure.* Vf. empfiehlt zur Darstellung von HBr die von BECKURTS, HIRSCH, SCHMIDT u. anderen angegebene Paraffinmethode, welche er in folgender Weise zur Ausführung bringt. Man füllt in einen Kolben ca. 500 g Paraffinum liquidum und 50 g in Scheiben geschnittenen, trockenen Phosphor und läfst allmählich, so dafs der Kolbeninhalt sich nicht übermäfsig erhitzt, 385 g Brom zufliefsen. Man verbindet nun den Kolben mit einer mit Glasscherben und etwas feuchtem Phosphor gefüllten U-Röhre und läfst, solange der Kolbeninhalt noch warm ist, ca. 100 g W. allmählich zufliefsen. Das sich entwickelnde HBr-Gas ist frei von Verunreinigungen und üblem Geruch u. kann zur Herstellung von SS. beliebiger Konzentration benutzt werden. (SchwW. **31**. 107—9. Lab. C. HAASS.) MUHLERT.

H. N. Warren, *Eigentümliche Bildung des Elementes Silicium.* Sehr grofse, schön ausgebildete Krystalle graphitischen Siliciums in Form „schiefer Oktaeder" wurden erhalten, als in einem Thontiegel ein Gemisch von Aluminium mit 4 Teilen Kieselfluorkalium, 1 Teil Chlorkalium und 2 Teilen Kaliumcarbonat 5 Minuten auf Weifsglut erhitzt wurden, und der 80% Silicium enthaltende König mit 12 Teilen Aluminium, 2 Teilen Zinn und einer Decke von Natriumsilikat auf ein Teil im König enthaltenen Alumiums 2 Stunden im Graphittiegel auf die höchst mögliche Temperatur gebracht wurde. Die Analyse der durch verd. Säuren von eingeschlossenem Aluminium befreiten Krystalle ergab, dafs dieselben aus reinem Silicium bestanden. Dieselben sind in allen Säuren aufser Flufssäure unl. und sind unschmelzbar. (ChN. **67**. 136—37. 24/3.) BODLÄNDER.

Lecoq de Boisbaudran, *Samarium.* Vf. hat das Samarin von CLEVE mit Ammoniak fraktioniert gefällt. Da die Resultate indes nicht ganz einwandfrei waren, hat Vf. die ersten Fraktionen, die besser als die letzten die elektrischen Strahlen $Z\varepsilon$ und die umgekehrte Linie $Z\varepsilon$ gaben, noch mit Oxalsäure fraktioniert gefällt und beschreibt nun die von ihm beobachteten Spektralerscheinungen. (Cr. **116**. 611 bis 613. [20/3.*].) SACHSSE.

J. L. C. Schroeder van der Kolk, *Beiträge zur Kenntnis der Mischkrystalle*

von Salmiak und Eisenchlorid. Es werden eine Anzahl Krystallisationserscheinungen von Lsgg. beschrieben, die Salmiak u. eins der Chloride des Eisens, Kobalts, Nickels oder Kadmiums enthalten. Mischkrystalle von Co zeigen folgende Eigentümlichkeit: nach einiger Zeit entsteht eine Abnahme der Doppelbrechung, so daſs schlieſslich eine isotrope Zone zum Vorschein kommt, worauf sich das Zeichen der Doppelbrechung umkehrt (Fig. 65, in welcher die punktierten Felder isotrop oder optisch einaxig u. senkrecht zur Axe sind; die Schraffierung in den anisotropen Feldern giebt die Lage der längeren Elastizitätsaxe an). Fügt man Salmiak zur Lsg., nachdem der Krystall bis *a* gewachsen ist, so entsteht wieder erst eine isotrope Zone, dann positive Sektoren, schlieſslich wieder eine isotrope Zone, welch' letztere von negativen Sektoren umwachsen wird. — Vf. hält es nicht für unwahrscheinlich, daſs die Mischkrystalle von Eisenchlorid und Salmiak eine isomorphe Mischung bilden, die eine reguläre Modifikation des Eisenchlorids (vielleicht $Fe_2Cl_6 \cdot 8H_2O$) enthält. Für Co und Ni besitzt die entsprechende Annahme noch keine Stützen. (ZP. **11**. 167—73. 24/2. [19/11.] Deventer.) NERNST.

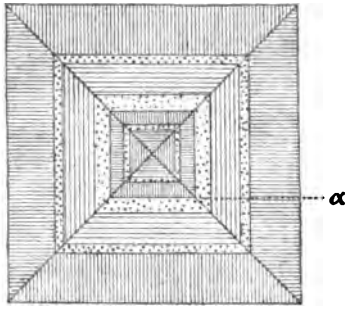


Fig. 65.

H. Bornträger, *Rasche Reduktion des Kaliumplatinchlorids.* Man löst K_2PtCl_6 in sd. W. u. fällt Pt mittels fl. Kaliseife. Die Verb. fällt als schmieriger u. sandiger heller Klumpen zu Boden. Man gieſst die überstehende Lsg. ab und glüht den Nd., der ein Doppelsalz (?) von KCl und Platinoleat darstellt, in einem Porzellantiegel. Nach dem Auswaschen mit h. W. erhält man einen sehr wirksamen Pt-Mohr. — Der Nd. enthält: 58% Ölsäure, 23% Pt und 19% KCl. (ZA. **32**. 188. Cöln a. Elbe. HEFELMANN.

E. Péchard, *Permolybdänsäure und Permolybdate.* (An. [6.] **28**. 537—65. — C. **92**. II. 153. 206. 449.) ARENDT.

Organische Chemie.

Angelo Angeli, *Über die Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure u. die Trijodessigsäure.* Trägt man 5 g Malons. in sd. Lsg. von 5 g Jods. in 20 g W. ein, so scheidet sich beim Abkühlen Trijodessigsäure ab, $C_2J_3HO_2$, hochgelbe Blättchen, F. 150° u. Z., wird leicht, besonders durch Erwärmung mit verd. Essigsäure, in Jodoform u. CO_2 gespalten. In der Mutterlauge der Trijodessigsäure findet man *Dijodessigsäure*, $C_2J_2H_2O_2$, hellgelbe Nadeln, F. 110°, die vorwiegend entsteht, wenn man nach dem Eintragen der Malonsäure und nach beendigter CO_2-Entwicklung, sowie etwaiger Filtration weiter kocht. Vf. nimmt an, daſs zunächst Dijodmalonsäure entsteht. (B. **26**. 595—97. 27/3. [8/3.] Bologna. Univ.-Lab.) WAGNER.

Paul Fritsch, *Über die Chlorierung des Acetons.* Auch Vf. hat (vgl. TSCHERNIAC **92**. II. 736) beobachtet, daſs das nach BARBAGLIA gewonnene *Chloraceton* nicht rein ist, u. glaubt an eine Beimischung von Mesityloxyd. Er hat deshalb dem Aceton vor oder während der Chlorierung Marmor (ein Drittel vom Aceton) zugesetzt und während der Chlorierung W. zufliefsen lassen, um das $CaCl_2$ in Lsg. zu bringen. Unterbricht man den Vers., ehe der Marmor verbraucht ist, so erhält man neben unangegriffenem Aceton reines Monochloraceton. Verwendet man mehr Marmor —

100 auf 58 Aceton —, so entstehen 90% eines Gemisches von Mono- u. Dichloraceton, K. 118—120°, und 10% s-Dichloraceton, F. 44°. Chloriert man reines Monochloraceton bei Wasserbadhitze im Sonnenlicht erschöpfend, so entsteht *Pentachloraceton*, K. 190—195°. (B. **26**. 597—98. 27/3. [4/3.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

Wilhelm Autenrieth, *Zur Kenntnis des gelben Blutlaugensalzes und über den Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden.* I. *Über gelbes Blutlaugensalz.* Während gelbes Blutlaugensalz bisher für eine gegen verd. SS. ziemlich beständige Verb. galt, fand Vf., dafs dasselbe schon durch sehr verd. Mineralss. (0,1%) und Ameisens., Essigs., Butters., Milchs., Weins., Benzoës. etc. und auch durch sehr schwache SS., wie H_2S und CO_2, ferner durch negative Gruppen enthaltende Körper, wie Acetessigester, Phenole, saure Sulfone (z. B. Trimethylensulfon), schon bei Temperaturen unter 100° (für CO_2 bei 72—74°) partielle Zers. erleidet, indem unter Abscheidung eines weifsen Niederschlages von Kaliumferroferrocyanid, $K_2Fe(FeCy_6)$, ein Teil der Blaus. frei wird. Beim Abdestillieren findet sich dann im Destillat reichlich Blaus. Dies Verhalten dürfte vielleicht benutzt werden können, um den negativen Charakter einer Verb. zu erkennen. Weiter hat Vf. festgestellt, dafs auch *künstlicher Magensaft* und ebenso *Peptone* und *Caseïn* aus Blutlaugensalzlsgg. Blausäure freimachen. Dafs jenes trotzdem auch in grofser Menge nicht giftig wirkt, dürfte darin seinen Grund haben, dafs die auf einmal frei gemachten Mengen Blausäure zu gering sind, um toxisch zu wirken, u. derselben keine kumulative Wirkung zukommt. — Auffallend ist, dafs das oben erwähnte Kaliumferroferrocyanid u. auch Berlinerblau viel beständiger gegen verd. SS. sind. Von der Annahme ausgehend, dafs in den Ferrocyanverbb. das dreiwertige Radikal „*Tricyan*" enthalten ist, läfst sich dies vielleicht durch die Vorstellung erklären, dafs in den beständigeren Verbb. eine ringförmige Anordnung der Atome statthat.

(Kaliumferrocyanid) (Kaliumferroferrocyanid)

II. *Nachweis von Blausäure und einfachen Cyaniden neben gelbem Blutlaugensalz.* Nach dem Vorhergehenden ist derselbe dadurch, dafs man (nach FRESENIUS) im Kohlensäurestrom abdestilliert, wohl kaum möglich. Brauchbar ist dagegen das Verf. von JAQUEMIN, das Untersuchungsobjekt mit ziemlich viel Natriumdicarbonat der Destillation zu unterwerfen. Ferrocyanide bleiben dabei intakt, alle einfachen Cyanide werden dagegen zersetzt, ausgenommen Quecksilbercyanid.

III. *Über Quecksilbercyanid.* Dasselbe ist bekanntlich sehr beständig, sowohl gegen Alkalien, als gegen verdd. SS., wird dagegen leicht durch H_2S u. Schwefelammon zersetzt. Zum Nachweis der Blaus. bei Anwesenheit nur geringer Mengen $Hg(CN)_2$ destilliert man am besten mit Weins. u. einigen Kubikzentimetern H_2S-W. Zum Nachweis neben Ferrocyaniden ist auch hier die JAQUEMIN'sche Methode geeignet, wenn man etwas H_2S-W. zusetzt. Zu bemerken ist, dafs H_2S bei Abwesenheit von Natriumdicarbonat auch aus Ferrocyaniden Blaus. frei macht; nur 1% Dicarbonat verhindert dies aber schon. Quecksilbercyanid ist bekanntlich auch in Ä. löslich, doch lassen sich kleine Mengen durch Extraktion mit Ä. in wässeriger Lsg. nicht nachweisen. (Ar. **231**. 99—109. 22/12. 92. Freiburg.) MUHLERT.

C. Matignon, *Hyduril- und Desoxyamalinsäure.* (Cr. **116**. 642—45. — C. **93**. I. 693.) ARENDT.

Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Chlor auf Phenole.* IX. *Über die aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins entstehenden Säuren. Oxydation derselben mit Chlorkalk. Von Th. Zincke und O. Fuchs.* ZINCKE und RABINOWITSCH

(**91**. I. 446) nehmen für die durch Spaltung von Pentachlorresorcin $C_6Cl_5HO_2$, durch W. entstehende Säure die Formel $CCl_3H.CO.CCl_2.CH:CCl.COOH$ an, besonders deshalb, weil sie beim K. mit W. ein o-Diketon liefert. Nach den Erfahrungen beim Hexachlorresorcin, $C_6Cl_6O_2$, aus s-Dioxybenzoësäure (**92**. II. 740), wo durch Natriumacetat, bezw. Chlorkalk, je eine Säure, $CCl_3H.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ und $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$, entsteht, ist es wahrscheinlich, daſs bei der Spaltung des Pentachlorresorcins der Ring zwischen denselben CO- und CCl_2-Gruppen sich öffnet, und nach nochmaliger Unters. erhält die Säure aus Pentachlorresorcin die Formel $CCl_3H.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$. Die Bildung des o-Diketons erfolgt nach: $CCl_3H.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH + H_2O = CCl_3H.CO.CCl(OH).CClH.CCl_2.COOH = CO_2 + 2HCl + CCl_3H.CO.CO.CH:CClH$. Neben dem o-Diketon bildet sich übrigens ein noch nicht rein erhaltenes Keton, $C_6Cl_5H_2O$, das lediglich durch CO_2-Abspaltung aus der Säure entsteht und dem Keton aus Hexachlorresorcin entsprechen wird. Durch Erhitzen der Säure war das Keton $C_5Cl_4H_2O$ nicht zu erhalten. Wie aus Hexachlorresorcin durch Chlorkalk in essigsaurer Lsg. durch Aufnahme von HClO die Säure $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$, so entsteht aus Pentachlorresorcin die Säure $C_6Cl_6H_2O_3$ — $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$. Eine andere Säure — $C_5Cl_4H_2O_3$ — entsteht durch Chlorkalk bei Weglassung des Eg., ferner aus der eben genannten Säure $C_6Cl_6H_2O_3$ und der durch Wasserspaltung aus Pentachlorresorcin gebildeten Säure. Sie entspricht der Formel $CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$ und liefert mit Alkali glatt Chlf. und Monochlormaleïnsäure. Bei der Oxydation von $C_6Cl_6H_2O_3$ durch Chlorkalk geht die Gruppe $CCl_2.COOH$ in COOH, CO_2 u. 2HCl über, verhält sich also wie CO.COOH. Bei der Einw. von Chlorkalk auf die Spaltungssäure $CCl_3H.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ tritt dieselbe Oxydation ein, aufserdem wird ein H durch Cl ersetzt, vielleicht nach dem Schema:

$$CCl_3H.CO \longrightarrow CCl_2:COH \longrightarrow CCl_2.C(OH)_2 \longrightarrow CCl_2.CO,$$

nach dem man auch die Bildung von Chlf. aus Aceton erklären könnte. In der That entsteht auch zunächst die Säure $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$, die dann weiter oxydiert wird. Die Säuren aus Hexachlorresorcin verhalten sich etwas anders gegen Chlorkalk. Die erste, $CCl_3H.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$, wird zwar leicht zur anderen, $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$, oxydiert, aber diese ist beständig gegen Chlorkalk, wenigstens in konz. Lsg., wo sie sich als Ca-Salz, ausscheidet und so der Rk. entzieht. In verd. Lsg. erhält man ohne Zusatz von Essigsäure Dichlormaleïnsäure, mit Eg. aber die Verb. C_5Cl_3O (vgl. **92**. II. 404). Die beiden Säuren aus Pentachlororcin, $CCl_3H.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$, u. $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$, verhalten sich gegen Chlorkalk entsprechend, jene wird zu dieser oxydiert, diese zu $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).COOH$, die durch Alkali glatt in Chlf. u. Chlorcitrakonsäure gespalten wird. Die Säuren mit der Gruppe $Cl_2.COOH$, die der Oxydation widerstehen, werden leicht oxydiert nach vorgängiger Behandlung mit Soda, wahrscheinlich bilden sich dabei α-Ketosäuren oder vielmehr δ-α-Ketosäuren, beim Erhitzen spalten sie CO_2 u. HCl ab und liefern Diketo-R-pentene, dieselbe Umwandlung erleiden sie durch H_2SO_4. Eine Ausnahme macht die Säure $CCl_3H.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$, die beim Erhitzen neben harzigen Prodd. Perchlorketoinden liefert. Sämtliche aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins erhaltenen Säuren lassen sich als Chlorderivate der beiden Säuren:

$$CH_3.CO.CH:CH.CH_2.COOH \text{ und}$$
$$CH_3.CO.CH:C(CH_3).CH_2.COOH$$

betrachten. *Trichloracetyltrichlorkrotonsäure*, $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$, Kryst. aus Bzn., F. 96°; Keton, $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2H$, gelbliches Öl, K. 122—124°; *Trichloracetyl-β-chloracrylsäure*, $CCl_3.CO.CCl:CH.COOH$, Blättchen, F. 126°, Tafeln aus Bzl., Methylester, $C_5HCl_4O_3.CH_3$, Tafeln aus Methylalkohol, F. 71°; *Monochlormaleïn-*

säure, COOH.CCl:CH.COOH, Nadeln aus Ä., F. 108° (unscharf); $C_2ClH(COOH)COOK$, Nadeln, l. in 4—5 Tln. W., $C_2HCl(COO)_2Ba + 2H_2O$, die Säure wurde mit der aus Chlorfumarsäure verglichen u. identisch befunden. *Trichloracetylchlormetakrylsäure*, $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).COOH$, Nadeln oder Prismen aus h. Bzn.-Bzl., F. 138°. (B. **26**. 498—512. 13/3. [25/2.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Th. Zincke u. **O. Fuchs**, *Umwandlung der Ketochloride des Resorcins u. Orcins in R-Pentenderivate.* Enthält die Einzelheiten über die vorstehend erwähnten Umwandlungen. Beschrieben sind *Dichlordiketo-R-penten* I, aus $CHCl_2.CO.CCl : CH.COOH$, Nadeln aus h. Bzn., F. 89°, mit o-Phenylendiamin entsteht, $C_{11}H_7ClN_2O$, rote Nadeln aus h. Bzl., F. 160—170° unter Zers., oder gelbe Nädelchen aus h. verd. A. oder verd. Essigsäure, F. 160—165° unter Zers., *asym-Trichlordiketo-R-penten*, II, aus $CCl_3.CO.CCl : CH.CCl_2.COOH$, Nadeln aus Bzn., F. 69°, *s-Trichlordiketo-R-penten*, III, aus

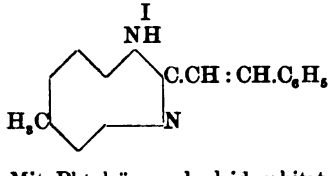
I	II	III	IV
$\begin{matrix}CCl.CO\\ \ddot{C}H.CO\end{matrix}>CHCl$	$\begin{matrix}CCl.CO\\ \ddot{C}H.CO\end{matrix}>CCl_2$	$\begin{matrix}CCl.CO\\ \ddot{C}Cl.CO\end{matrix}>CHCl$	$\begin{matrix}CCl.CO—\\ \ddot{C}(CH_3)CO\end{matrix}>CCl_2$

$CHCl_2.CO.CCl : CCl.CCl_2.COOH$, Nadeln aus Bzn., F. 49—50°; *Tetrachlordiketo-R-penten* (vergl. **92**. II. 440); *Trichlordiketomethyl-R-penten* IV, Nadeln oder Säulen aus Bzl., F. 64—65°. (B. **26**. 513—21. 13/3. [25/2.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

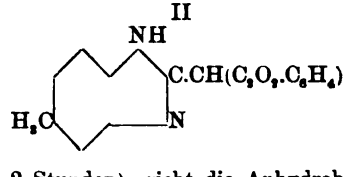
August Blanck, *Über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die α-Oxyuvitinsäure.* Nach dem franz. Patent Nr. 22 1370 soll die α-Oxyuvitinsäure mit Diazogruppen reagieren, und zwar sollen letztere in die Metastelle zum Hydroxyl eintreten. In Wirklichkeit wird aber eine Carboxylgruppe eliminiert, und es entsteht z. B. durch Diazobenzolchlorid, das auch aus (v-)o-Oxy-m-toluylsäure (o-Kresotinsäure) entstehende Produkt, nämlich *v-Benzolazo-o-kresotinsäure*, gelbe Blättchen aus Toluol oder Bzl., F. 198—199°. (B. **26**. 602—4. 27/3. [10/3.] Elberfeld. Farbenfabr. vorm. FR. BAYER & Co.) WAGNER.

E. Bamberger u. **B. Berlé**, 2. Abhandlung. *Die α-ständige Methylgruppe der Benzimidazole und das Verhalten der letzteren bei der Oxydation.* 4. Kapitel. *Die α-Methylgruppe der Benzimidazole.* Das übereinstimmende Verhalten der α-ständigen Methylgruppen im α, m-Dimethylbenzimidazol und im Chinaldin zeigt sich in der Kondensationsfähigkeit. So vereinigt sich 1. die Anhydrobase beim Erhitzen (200°; 2 Stunden) mit Benzaldehyd zu *m-Methyl-α-benzylidenmethylbenzimidazol* (I), $C_{16}H_{14}N_2 + {}^1/_2H_2O$ (F. unscharf 100—120° ca.; farblose Flocken, fast unl. in W., Lg.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.). Derivate: a. *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N_2.HCl$ (F. 283—284°, farblose Nadeln, ll. in A.; swl. in k. W. — b. *Chloroplatinat* $(C_{16}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$ (gelbes Krystallpulver, swl. in W. u. A.).

I



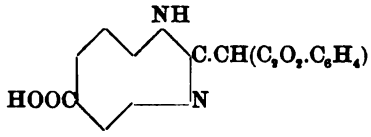
II



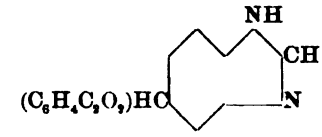
2. Mit Phtalsäureanhydrid erhitzt (200°; 2 Stunden), giebt die Anhydrobase das *Phtalon des α,m-Dimethylbenzimidazols* (II), $C_{17}H_{12}N_2O_2$ (F. über 330°, rechteckige, mikr., gelbe Plättchen von Goldglanz aus sd. Eg.; gelbe Nadeln durch Sublimation; sehr beständig gegen Säuren und Basen; in konz. H_2SO_4 violett l.). — 3. *Phtalon des α-Methyl-m-carboxylbenzimidazols* (III), $C_{17}H_{10}N_2O_4$ (starke Säure, Farbstoff, gleicht der vor. Verb.), mittels Phtalsäureanhydrid bei 280—300°. — 4. *Phtalon des*

m-Methylbenzimidazols (IV), $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (F. 223—225°, anscheinend gelbe Flocken, trocken zeisiggrün), mittels Phtalsäureanhydrid bei 200°, zll. in A., sll. in Eg.

III



IV

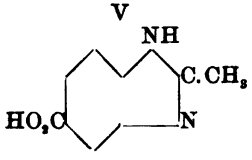


5. *Phtalon des α-Methyltetrahydro-peri-chinaldimidazols* (**91**. II. 541). — 6. *Phtalon des α,m-Dimethyltetrahydro-peri-chinimidazols* (**91**. II. 541).

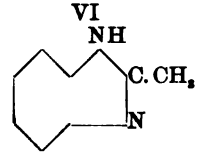
5. Kapitel: *Oxydation der Benzimidazole.* Ein gewisser Parallelismus zwischen den Anhydrobasen u. der Chinolingruppe zeigt sich entsprechend der Annahme einer analogen Valenzanordnung auch im Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Resultate: 1. Von den zwei Seitenketten des α,m-Dimethylbenzimidazols wird zuerst die des Benzolkerns durch Kaliumpermanganat bei 100° zu *α-Methyl-m-benzimidazolcarbonsäure* (V), $C_9H_8N_2O_2$ (F. 305° unter Zers., farblose, wollige Nadeln aus sd. W.), oxydiert, deren Verhalten dem der m-Chinaldincarbonsäure entspricht. Derivate: a. *Silbersalz*, $C_8H_7N_2.CO_2Ag$, voluminöser, in Ammoniak l. Nd. — b. *Chlorhydrat*, $C_9H_8N_2O_2.HCl$ (F. 317—318°, wollige Nadeln, sll. in W.). — c. *Chloroplatinat*, $(C_9H_9N_2O_2Cl)_2PtCl_4$ (orangefarbige, diamantglänzende Prismen, wl. in k. W.; ll. in h. W. — Glühender Kalk zerlegt die Monocarbonsäure in CO_2 und die Base (VI) *α-Methylbenzimidazol* (F. 169,5°, farblose Nadeln aus h. W.; l. in Mineralsäuren, Essigsäure, wss. Alkalien) (Hübner, Ladenburg). — 2. In analoger Weise wird m-Methylbenzimidazol mittels Permanganatlsg. zu *m-Benzimidazolcarbonsäure* (VII), $C_8H_6N_2O_2$ (F. über 320°, farblose Flocken oder mikr. Prismen, ll. in Eg., l. in A.) oxydiert.

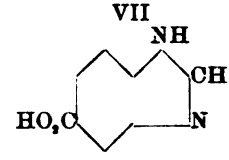
V



VI

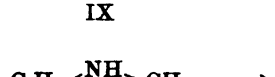


VII

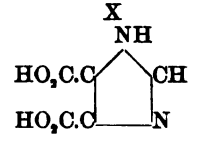


3. *m-Methyl-α-benzimidazolcarbonsäure*, $C_9H_8N_2O_2$ (F. 157,5° unter CO_2-Entw. beim raschen Erhitzen; F. 143° unter CO_2-Entw. beim langsamen Erhitzen; seideglänzende, schneeweiße Nadeln; sll. in sd. Eg. unter Zers., sd. verd. Essigsäure, l. in sd. W.), erhalten durch Überführen des α,m-Dimethylbenzimidazols in das Benzylidenderivat und Oxydation dieses in der Kälte; ist zugleich Säure und Base, wird beim Erhitzen (140—165°) mit Eg. in CO_2 und m-Methylbenzimidazol (F. 112—113°, Nadeln) gespalten. — 4. *α,m-Benzimidazoldicarbonsäure*, $C_7H_4N_2(CO_2H)_2$, gemengt mit Monocarbonsäure durch Oxydation der α-Methyl-m-benzimidazolcarbonsäure mit $KMnO_4$ bei 100° (andauernd behandelt) erhalten. — 5. *α'β'-Imidazoldicarbonsäure* (Glyoxalindicarbonsäure) (VIII), $C_5H_4N_2O_4$ (schneeweißes, schweres Krystallpulver, unl. in W.; identisch mit der von Maquenne gewonnenen Glyoxalindicarbonsäure), erhalten aus Benzimidazol (IX) durch sd. Permanganatlsg., zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 u. Glyoxalin (X), wodurch die Japp'sche Formel endgültig bewiesen ist.

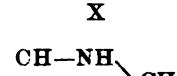
IX



X

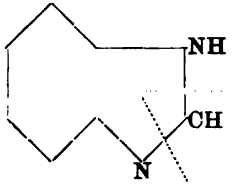


X

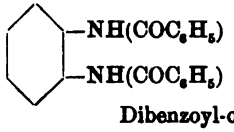


In geringerer Menge und schwieriger wurde Glyoxalindicarbonsäure durch Oxydation amidierten Benzimidazols erhalten. Das hierbei dargestellte Nitrobenzimidazol, $C_7H_5N_3.NO_2$ (F. 203°, farblose Flocken aus mikr. Nadeln aus W.) giebt ein bei 210 bis 215° schm. Nitrat. (A. **273**. 303—42. 11/2. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

E. Bamberger und **B. Berlé**, 3. Abhandlung. *Aufspaltung des Imidazolrings.* Die Imidazole werden durch alternierende Behandlung mit Benzoylchlorid u. Natronlauge (SCHOTTEN'sches Reagens) aufgespalten, indem die dicyclischen Benzimidazole hierbei dibenzoylierte Orthodiamine der Benzolreihe, das monocyclische Glyoxalin dagegen dibenzoyliertes Diamidoäthylen liefern: z. B.:

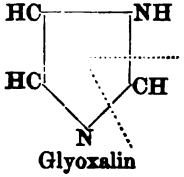


$+ \begin{matrix} C_6H_5COCl \\ C_6H_5COCl \end{matrix} + \begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} =$



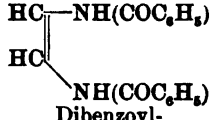
$+ HCOOH + 2NaCl.$

Dibenzoyl-o-phenylendiamin.



Glyoxalin

$+ \begin{matrix} CO.C_6H_5Cl \\ CO.C_6H_5Cl \end{matrix} \longrightarrow$

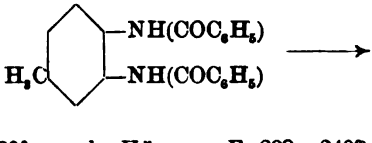


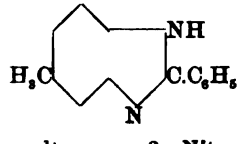
Dibenzoyl-diamidoäthylen.

$+ HCOOH.$

Aufserdem bildet sich hierbei stets Ameisensäure. Das aus Glyoxalin erhaltene Dibenzoyldiamidoäthylen trat in zwei stereoisomeren Formen (α u. β s. u.) auf.

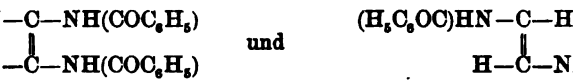
Resultate: 1. *o-Dibenzoylphenylendiamin*, $C_{20}H_{16}N_2O_2$ (F. 301°, farblose, glasglänzende Nadeln aus Eg.), erhalten durch Aufspaltung des Benzimidazols (s. o.) mit mit verd. Natronlauge und Benzoylchlorid unter Eiskühlung, zerfällt beim Erhitzen über F. in Benzoësäure und α-Phenylbenzimidazol, $C_{13}H_{10}N_2$ (F. 282°, farblose, glänzende Nadeln; HÜBNER). — 2. *m-p-Dibenzoyltolylendiamin*, $C_{21}H_{18}N_2O_2$ (F. 258—259°; nach HÜBNER, HINSBERG, UDRANSKY, F. 260—261°, resp. 263—264°, farblose, glänzende Nadeln), erhalten durch Aufspaltung des m-Methylbenzimidazols wie bei 1., wird durch Erhitzen (180—200°; 2 Stunden) mit konz. Salzsäure (39%ig) in Benzoësäure und α-Phenyl-m-methylbenzimidazol:





(F. 238—239°; nach HÜBNER F. 238—240°) gespalten. — 3. Nitro-o-dibenzoylphenylendiamin, $C_{20}H_{15}O_4NO_2$ (F. 235—236°, farblose, glasglänzende Nadeln, ll. in A., Chlf., Eg.), durch Aufspaltung des Nitrobenzimidazols. — 4. Durch Aufspaltung des Glyoxalins mit Benzoylchlorid u. Natronlauge (Eiskühlung) entstehen, wie schon er-

wähnt, zwei stereoisomere *Dibenzoyldiamidoäthylene* von der Maleïn- und Fumarsäure entsprechender räumlichen Anordnung:



und zwar fast ausschliefslich die *α-Verbindung* (F. 202—203°, monokline Tafeln, wasserhell, farblos; aus sd. A.; ll. in w. A., Chlf., Bzl. etc.; schwach basisch) und nicht mehr als 0,005% der *β-Modifikation* (Zers. 280—290°, seideglänzende, wollige Nadeln, l. in sd. A.; zll. in h. Eg., h. Phenol; unl. oder fast unl. in Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Lg.). — Die *α*-Modifikation wird durch Eg. bei 100° in die *β*-Modifikation umgewandelt. Sd. Eg. zerstört beide Modifikationen. (A. **273**. 342—63. 11/2. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

E. Bamberger u. **B. Berlé**, 4. Abhandlung. *Produkte der Addition von Chloral an Chinolinbasen und Benzimidazole.* Sowohl die Chinolin- als auch die Benzimidazolbasen vereinigen sich mit Chloral zu Produkten, welche mit der gröfsten Leichtigkeit, gewöhnlich schon durch sd. W., in ihre Generatoren zerlegt werden können. Dieselben sind Molekularadditionsprodukte, in welchen das Chloral etwa die Rolle des Krystallalkohols spielt.

Verbindungen: 1. *p-Toluchinolin und Chloral*, $C_9H_6(CH_3)N + CCl_3.CHO + H_2O$ (F. 79°, sintert vorher, farblose, wasserhelle Prismen aus sd. Lg., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. W., k. Lg.), mittels Chloralüberschufs unter starker Selbsterwärmung, zerfällt mit sd. W. u. selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure. — Mit Chlorzink verbindet sich p-Toluchinolin bei gewöhnlicher Temperatur zu $(C_{10}H_9N)_2ZnCl_2$ (F. 229°, farbl., wasserklare Prismen aus sd. A.).

2. *Chinolin und Chloral*, $C_{11}H_8NCl_3O$ (F. 63—65°, farbl., glasglänzende Prismen, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in k. Lg.), mittels überschüssigen Chlorals, wird durch sd. W., Mineralsäuren, Alkalien gespalten.

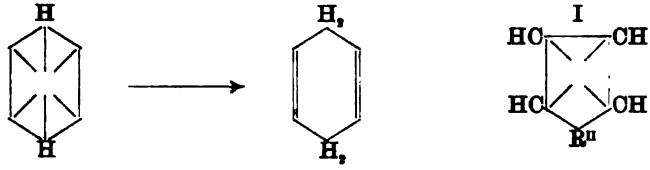
3. *α,m-Dimethylbenzimidazol und Chloral*, $C_{11}H_9N_2Cl_3 + 2H_2O$, resp. $1{,}5H_2O$ (sintert gegen 110°; F. allmählich, weifse, glänzende Nadeln aus sd. W., Bzl., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., W., swl. in Lg.), mittels Chloral am besten durch Erwärmen (100°, 20—30 Minuten, Rohr), zerfällt schon beim Übergiefsen von verd. Natronlauge, h. Sodalsg., ferner beim Kochen mit W., giebt mit Brom Monobromdimethylbenzimidazol (F. 214—215°, farbl. Nadeln in Büscheln aus Bzl.).

4. *Benzimidazol und Chloral*, $C_7H_6N_2 + CCl_3.CHO + H_2O$ (sintert bei ca. 122°, F. ca. 131° unter Zers., farblose, körnige Krystallmasse, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., swl. in CS_2), mittels Chloral am besten auf dem Wasserbad, durch h. W., w. Mineralsäuren und w. Alkalien zersetzt. (A. **273**. 364—73. 11/2. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

E. Bamberger (5. Abhandlung), *Zur Konstitution fünfgliedriger Ringsysteme.* Vf. erwidert auf die Kritik CIAMICIAN's (**91**. II. 423) über die von ihm hinsichtlich der Konstitution fünfgliedriger Ringsysteme entwickelten Ansichten (**91**. II. 120) folgendes:

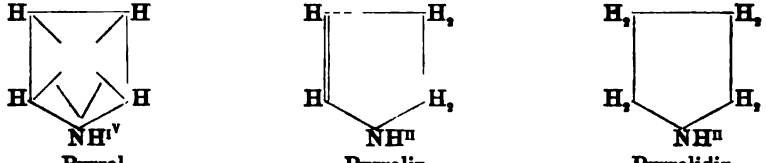
1. Die Festigkeitsverhältnisse der doppelten Bindungen der meisten Thiophenverbb. und der Furankörper lassen sich durch unsere Formeln nicht wiedergeben, da sie über die Grenzen des Formelinhalts hinausgehen.

2. Die Zweckmäfsigkeit zentrischer Symbole beruht auf dem Axiom: „Ein zentrisches System kann nur als hexazentrisches bestehen", und wird hierdurch die Thatsache erklärt, dafs durch Addition aromatische Substanzen aliphatischen Charakter annehmen:



Bei Annahme eines tetrazentrischen Systems (CIAMICIAN) (I) würde man der Hypothese von den zentrischen Valenzen ihre wesentlichste Bedeutung nehmen.

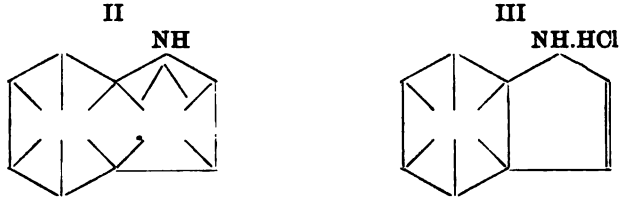
3. Nur mit Annahme der Fünfwertigkeit des Pyrrolstickstoffatoms läßt sich das Sprunghafte der Charakteränderung bei der ersten Hydrierungsphase des Pyrrols verstehen:



Pyrrol (schwach sauer) — Pyrrolin (sehr stark basisch) — Pyrrolidin (sehr stark basisch).

4. Eine Übereinstimmung in den Eigenschaften der Oxypyrrole $C_4H_3R_2{\equiv}N{-}OH$ und der Ammoniumhydroxyde ist nicht zu erwarten, da die Gruppe ($\equiv$N—OH) in den ersteren mit Elementen saurer, in letzteren mit solchen basischer Natur verbunden ist; auch fehlen in letzteren die zentralen Bindungen.

5. Daſs die Indole Salze bilden, widerspricht nur scheinbar der Annahme des fünfwertigen Stickstoffes, indem das zentrische System (II) bei der Salzbildung in das alicyclische (III) übergehen kann, welches aber schon durch W. zu dem zentrischen System regeneriert wird (Rückbildung der freien Base):



6. Der wesentliche Unterschied zwischen Pyrrol (resp. n-Alkylpyrrol) u. Pyridin besteht darin, daſs dieses Halogenalkyle sehr leicht, jenes aber gar nicht additionell aufnimmt, und hält Vf. auch sonst den prinzipiellen Gegensatz beider Körperklassen aufrecht.

7. Die Betrachtungen des Vfs. über fünfgliedrige Ringsysteme sollten nur ein Vers. sein, gewisse Erscheinungen dieser Körperklasse verständlich zu machen.

Schlieſslich bemerkt Vf., daſs sich HINSBERG im Irrtum befindet, wenn er aus der Beständigkeit seiner Ringsysteme (PIASELENOLE) auf das Fehlen potentieller Valenzen schlieſst, indem mit diesen im Gegenteil der Zustand der gröſsten Stabilität (v. BAEYER) ausgedrückt werden soll. (A. **273**. 373—79. 11/2. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

H. Schiff, *Über das Anilid der Gallussäure.* (Gz. **23**. 1. 26—30. — C. **93**. I. 26.) ARENDT.

Ch. M. van Deventer, *Über eine wenig bekannte Reaktion auf Nitrite und ihre Anwendungen.* I. *Die Schäffer'sche Reaktion.* Sehr verd. Kaliumnitritlsg. gibt mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlsg. und Essigsäure intensiv gelbe Färbung, es entsteht nach:

$$2K_4FeCy_6 + 2HNO_2 + 2C_2H_4O_2 = 2K_3FeCy_6 + 2KC_2H_3O_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Ferricyankalium u. Stickoxyd. — II. *Darstellung von Stickoxyd.* Einen Gasstrom erhält man durch Eintröpfeln eines Gemisches von K_4FeCy_6 und Nitritlsg. in verd. Essigsäure, man muſs kräftig umschütteln. Geringere Mengen stellt man dar, indem man einen Gasbehälter mit gesättigter NaCl-Lösung füllt und dann nach einander starke K_4FeCy_6, Essigsäure und Kaliumnitrit zufließen läſst. Aus 1 g KNO_2 erhält man 200 ccm NO. — III. Die Reaktion läſst sich verwenden, um in mäſsigen Konzentrationen salpetrige und Salpetersäure zu unterscheiden. Da das NO in reinem Wasser mit 5 Volumprozenten, in Salzlösungen anscheinend noch mehr, löslich ist, so wird Gasentwicklung nur noch beobachtet, wenn bei einem Gesamtvolum der Lösung 4 mg KNO_2 vorhanden sind. 2 mg KNO_2 zeigen sich durch Gelbfärbung und durch Gasbläschen an, die sich nach einer Stunde an der Gefäſswand absetzen. — IV. In Nitritlsg. kann man das Stickoxyd gasometrisch messen, indem man ein oben mit Hahn versehenes Eudiometer mit starker K_4FeCy_6-Lsg. füllt, in solche einsetzt u. dann durch den Hahn Nitrit, Essigsäure und zum Nachspülen K_4FeCy_6 einflieſsen läſst. Zahlenbelege fehlen; da man 20 Minuten das Eudiometer schütteln muſs, ohne es aus der Wanne zu nehmen, und der Vers. etwa eine Stunde dauert, dürfte selbst, wenn eine Chamäleonlsg. erst eingestellt werden muſs, die Titration mit Chamälon und Ferrosalz vorzuziehen sein. (B. **26**. 589—93. 27/3. [28/2.] Amsterdam. Univ.-Lab.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Über die Oxydationsprodukte einiger die Gruppe $C_2N_2O_3$ enthaltenden Substanzen.* Der Ring $\begin{matrix} N:\dot{C}.\dot{C}:N \\ O\text{———}O \end{matrix}$, der Oximhyperoxyde (vgl. S. 607) ist in manchen Fällen sehr beständig, bei einigen fettaromatischen Oximhyperoxyden, wie bei denen des Isosafrols, Bromisafrols, Nitroisafrols, Isapiols, Nitroisapiols erhält man durch K_2MnO_4 je nach den Bedingungen die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren oder unter Zerstörung des aromatischen Restes ein und dieselbe Säure $\begin{matrix} CH_3 & COOH \\ N:\dot{C} & \dot{C}:N \\ \ddot{O} & \ddot{O} \end{matrix}$, Tafeln oder fl. Nadeln aus Bzl. und W., F. 47, bezw. 62°, die Bzl., bezw. W. enthalten, die im Vakuum getrocknete Säure hat F. 92°.

Die Säure entsteht auch durch Oxydation von α-β-Diisonitrosobuttersäure, $CH_3.C(NOH).C(NOH).COOH$ mit HNO_3. — Die Bildung von Nitrositen aus ungesättigten Verbb. wird durch das Vorhandensein zweier benachbarten Doppelbindungen, $CH:CH.CH:CH$, begünstigt, von denen die eine auch einem Ringe angehören kann. So wurde früher gefunden, daſs Propenylderivate der Benzolreihe, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, krystallinische Verbb. mit KNO_2 und Essigsäure geben, nicht aber die entsprechenden Allylderivate. Jetzt fand Vf., daſs Crotonsäure kein Nitrosit liefert, wohl aber Sorbinsäure, $CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH$. (B. **26**. 593—95. 27/3. [8/3.] Bologna. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ira Remsen u. **Paul J. Dashiell**, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen.* IV. *Die Einwirkung von Äthylalkohol auf p-Diazotoluolsulfosäure unter verschiedenen Drucken.* (Forts. zu **89**. II. 281.) Bei der Zers. von p-Diazotoluolsulfosäure durch sd. A. erfolgen neben einander die Rkk. I u. II.

$$\text{I}\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\N_2\end{cases}> + C_2H_5.OH = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\OC_2H_5\end{cases} + N_2.$$

$$\text{II}\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\N_2\end{cases}> + C_2H_5.OH = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix} + C_2H_4O.$$

Es sollte untersucht werden, in welchen Mengen *Äthoxytoluolsulfosäure*, resp. *o-Toluolsulfosäure* auftreten, wenn die Konzentration des Alkohols und der Druck, resp. die Temperatur des sd. Alkohols geändert werden. Zur Prüfung des Einflusses wechselnder Drucke wurde die Zers. in dem mit Drahtgeflecht umgebenen Kolben *A* von $1^1/_2$ l Inhalt (Fig. 66) vorgenommen, der das Ventil *D* mit verschiebbarem Gewicht *E* trug und mittels des Rohres *B* mit dem offenen Quecksilbermanometer *C* verbunden war. Der durch den Dampf des sd. A. und den entwickelten Stickstoff hervorgerufene Druck wurde durch Verschiebung von *E* variiert. Die bei der Rk. entstehenden Säuren wurden getrennt, indem die Bariumsalze wiederholt mit sd. 94%ig. A. ausgezogen wurden. Von dem Bariumsalz der Äthoxysäure sind 5,5 g, von dem der o-Toluolsulfosäure nur 0,230 g in 100 ccm sd. 94%igen A. l. Die Analyse der von einander getrennten Bariumsalze bot eine Kontrolle der Trennung.

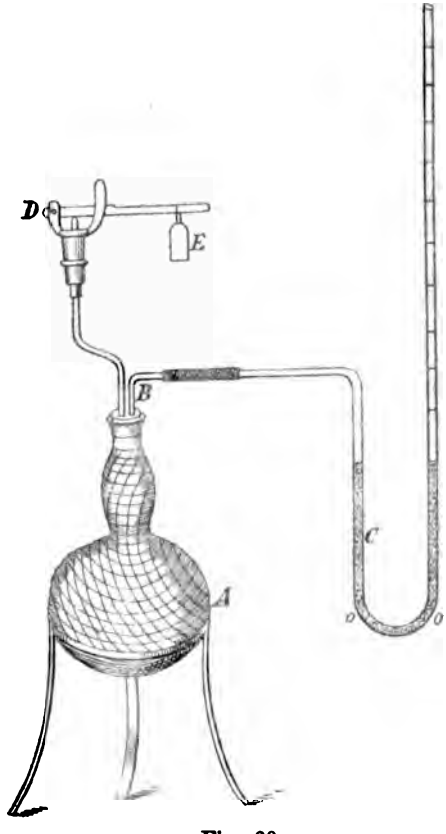


Fig. 66.

Bei einem Überdruck von 300 mm und verschiedener Konzentration des zur Zers. dienenden Alkohols wurden erhalten:

Konzentration des A.	100	95	90	85%
Von dem Zers.-Prod. bestanden aus der Äthoxyverb.	43,4	35,8	45,7	40,9%.

Bei den Verss., in welchen mehr als 15% W. in dem A. enthalten waren, traten sekundäre Zerss. vermutlich unter Bildung von Phenolen ein; die Zers. verläuft in verdünnterem A. schneller als in konzentriertem. Bei der Prüfung des Einflusses wechselnder Drucke wurde die Zers. immer durch absolutem A., der unter dem jedesmaligen Druck kochte, vorgenommen.

Druck	120	210	300	400	500	600	700	800 mm
Temperatur	84	87	90	92,5	94,5	97	99	102°
Von dem Zers.-Prod. bestanden aus der Äthoxyverb.	37,2	40,8	43,4	48,7	52,8	57,7	63,2	69,8%

Um zu prüfen, ob der Druck oder die Temperatur den hauptsächlichen Einfluſs auf die Art der Zers. der Diazoverb. ausüben, wurden verschiedene Drucke durch eingepreſsten Stickstoff hergestellt und die Temperatur variiert. Für die Zers. bei einem bestimmten Druck ist eine gewisse Temperatur notwendig, u. diese liegt dem Punkte sehr nahe, bei welchem der A. unter dem gegebenen Druck sd. Wird bei gegebener Temperatur der Druck erhöht, so hört die Zers. auf. (AmCh. **15**. 105—25. Februar.) BODLÄNDER.

Joh. Pinnow, *Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime.* Während aus Benzenyl- und p-Tolenylamidoxim durch Benzolsulfochlorid und W. mit 43 und 44% der isomere Phenyl-, bezw. Tolylharnstoff entsteht, wurde aus Phenyläthenylamidoxim nur 8% Benzylharnstoff, aber 73% seines Benzolsulfonsäureesters erhalten (vergl. **92**. I. 298). Diese Ester entstanden aus Benzenyl- und Tolenylamidoxim gar nicht, wohl aber azoximartige Verbb., z. B. Tolenylbenzolsulfazoxim. Die Unters. der Einw. des W. auf den Phenyläthenylamidoximbenzolsulfonsäureester sollte Azoximbildung aufklären, es entstand aber lediglich Benzylharnstoff, Phenyläthylamidoxim, NH_3 u. Benzolsulfonsäure. Erhitzt man mit W. schnell auf 160—180°, so entsteht kein Amidoxim, sondern anscheinend Dibenzylharnstoff und Benzylamin. Äthenylamidoxim liefert den Benzolsulfonsäureester, $C_8H_{10}N_2SO_3$, F. 130°, der beim K. mit W. Benzolsulfonsäure, NH_3 und Essigsäure, aber kein Hydroxylamin und keinen Methylharnstoff liefert. (B. **26**. 604—6. 27/3. [10/3.] Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. Schiff, *Über Amidotolylurethan.* (Gz. **23**. 1. 30—35. — C. **92**. II. 356.) ARENDT.

Ernst Erdmann, *Bemerkungen zu der Darstellung von Benzidin.* 2 kg Nitrobenzol, 6 l Natronlauge, 40° Bé, 2 l W., 1 l A. (bei fabrikmäſsiger Darst. kann auch der A. wegfallen) werden in einem hohen Thoncylinder gemischt, welcher durch einen Deckel verschlossen und oben mit seitlichem Tubus und daran schlieſsenden Kühler versehen ist. Zum Umrühren dient eine durchlöcherte Scheibe mit langem Stiel, welcher durch ein Loch des Deckels hindurch geht. Es werden nun vorsichtig 3,4 kg Zn-Staub eingetragen und dabei gut gerührt. Der durch die Erwärmung abdestillierende, nitrobenzolhaltige A. wird zurückgegeben. Zu starke Erwärmung kann selbst zu Explosionen führen. Nach $2^1/_2$ Stunden ist die Reduktion vollendet. Man läſst erkalten, verdünnt den Brei mit W. und gieſst durch ein feines Sieb, welches den Zinkschlamm durchläſst, das grob krystallinische Hydrazobenzol dagegen zurückhält. Dasselbe wird mit kalter, verd. HCl behandelt und, wenn man es ganz rein haben will, mit A. extrahiert. Die Umwandlung in Benzidin erfolgt nicht sehr glatt, es werden nur etwa 50% vom Nitrobenzol erhalten (berechnet 74,8%). Als Nebenprodukt entsteht neben etwas Anilin vorwiegend Diphenylin. Um dies zu gewinnen, kocht man 500 g Hydrazobenzol mit 800 g konz. HCl und 1 l W., vom HCl-Benzidin abfiltriert, das Filtrat genau mit verd. H_2SO_4 gefällt, eingeengt, alkalisch gemacht, das Anilin abgetrieben und der Rückstand filtriert. Derselbe, in Schwefels. heiſs gelöst, liefert beim Erkalten nadelförmige Krystalle von schwefels. Diphenylin. Die Base kann daraus nach Abscheidung mit Alkali durch Ä. extrahiert und durch Destillation des Ä.-Rückstandes gereinigt werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Benzidins titriert man mit 1%iger Lsg. von $NaNO_2$ mit Jodkaliumstärkepapier als Indikator, indem man zu der mit überschüssiger HCl angesäuerten Benzidinlsg. so viel Nitritlsg. zulaufen läſst, daſs nach 5 Min. langem Stehen das Papier schwach gebläut wird. (ZAng. **93**. 163—64. Halle.) MUHLERT.

J. Walker, *Elektrolyse von äthylcamphersaurem Natrium.* Das durch direkte Vereinigung von Natriumäthylat mit Campheräureanhydrid erhaltene äthylcamphersaure Natrium wurde elektrolysiert und dabei wurden die Äthyläther zweier neuer Säuren erhalten, der *campholytischen Säure*, $C_8H_{15}.COOH$, und der *camphothetischen Säure*, $C_{16}H_{28}.(COOH)_2$. Letztere Säure ist ein farbloser, krystallinischer Körper vom F. 132°; sie verhält sich wie eine gesättigte, zweibasische Säure und bildet gut charakterisierte, krystallinische Salze. Die campholytische Säure ist eine linksdrehende bei 240—242° sd. Fl., und verhält sich wie eine einbasische, ungesättigte Säure; ihr Äthyläther hat K. 212° und ist rechtsdrehend. Die Säure und ihr Ä. nehmen in der Kälte leicht Brom auf unter Bildung von Dibromiden. Die Dibromsäure, $C_8H_{15}Br_2.CO_2H$, ist ein weifser, krystallinischer, bei 110° sd. Körper, dessen Alkalisalze sich in wss. Lsg. nach dem Schema zersetzen:

$$C_8H_{15}Br_2.CO_2Na = C_8H_{15}Br + CO_2 + NaBr.$$

Die Verb. $C_8H_{15}Br$ nimmt leicht in der Kälte Brom auf, ist also ungesättigt. Aus der Art, wie Campheräure durch Elektrolyse zersetzt wird, und aus der Zers. der Dibromsäure ergiebt sich, dafs die Campheräure die nebenstehende Gruppe:

enthalten mufs.

In der Diskussion gab **Armstrong** der Ansicht Ausdruck, dafs, da elektrolytischer Sauerstoff stark oxydierend wirke, die von Walker, sowie die von Crum Brown und Walker durch Elektrolyse erhaltenen Körper durch Oxydation entstanden seien. Die ungesättigten Säuren können durch Ersatz des Carboxyls durch Hydroxyl und darauffolgende Abspaltung von W. entstanden sein. Die Thatsache, dafs Campheräure kein Fluorescein bildet, spricht dagegen, dafs dieselbe zum Typus der Bernsteinsäure gehört. Wahrscheinlich gehört sie zum Typus der Glutarsäure, und Walker's Säure ist vielleicht ein Derivat des Tetrahydro-m-xylols, welches die Carboxylgruppe an einer Methylgruppe gebunden enthält. — Walker hält Oxydation bei Bildung der Äther der synthetischen oder der ungesättigten Säure für ausgeschlossen. Murray habe gezeigt, dafs die Bildung des Äthans bei der Elektrolyse von Kaliumacetat nicht durch Oxydation erfolgt sein kann, da keine Proportionalität zwischen den entstandenen Mengen Äthan und CO_2 besteht. Wäre der primäre Vorgang bei der Elektrolyse die Spaltung von W. in Wasserstoff und Sauerstoff, so hätte unter den Versuchsbedingungen, die für die Darst. der neuen Säuren am günstigsten waren, durch den elektrolytischen Sauerstoff die Campheräure vollständig verbrannt werden müssen. (LChS. [16/2.*]; ChN. **67**. 129. 17/3.) Bodländer.

James Walker, *Die Ester der Campheräure.* Die (S. 608) von Brühl und Braunschweig beschriebene Darst. der Orthoester aus Anhydrid und Alkoholaten hat Vf. schon (**92**. II. 745) beschrieben. Der aus dieser Darstellung von Brühl entnommene Schlufs, das Campheräureanhydrid könne kein Lakton sein, wie Friedel annimmt, ist aber hinfällig, weil bei Einw. von Natriumäthylat auf Butyrolakton das Na-Salz der p-Oxybuttersäure entsteht. — Vf. stellt weiter ein Mifsverständnis in dem Referat B. **26**. R. V. 95 richtig. (B. **26**. 600—2. 27/3. 6/3. London. University College.) Wagner.

H. Schiff, *Polymethylenbasen aus Benzidin und Tolidin.* (Gz. **23**. 1. 21—26. — C. **92**. II. 321.) Arendt.

L. Garzino, *Triphenylpiperazin.* (Gz. **23**. 1. 9—21. — C. **93**. I. 213.) Arendt.

T. und H. Smith & Co., *Xanthalin, ein neues Opiumalkaloid.* Dasselbe, von Vff. bereits 1881 entdeckt, findet sich in den sauren Mutterlaugen des rohen salzs. Morphins und Codeïns bei dem Robertson-Gregory-Prozefs und fällt bei Neutrali-

sation derselben zusammen mit Papaverin, Narkotin etc. aus. Der mit verd. NaOH, heifsem W. und verd. A. gewaschene Nd. wird in kochendem W. und so viel HCl, als nötig sind, $^3/_4$ desselben zu lösen, gekocht, dann das letzte Viertel zugefügt und heifs filtriert. Bei genügender Konzentration erstarrt das Filtrat zu einem Krystallbrei von HCl-Salz. Dasselbe wird durch öfteres Umkrystallisieren aus verd. HCl u. Waschen mit wenig A. rein in Form gelber Nädelchen erhalten, anscheinend von der Zus. $C_{37}H_{36}N_2O_9.2HCl + 4H_2O$. Bei 150° verliert das Salz alle HCl, und reine Base bleibt übrig. Dieselbe kann auch erhalten werden durch Kochen des Chlorhydrats mit W. oder durch Fällen mit Alkali. Weifses, kryst. Pulver, unl. in W. und Alkal., wenig lösl. in h. A., leichter l. in Bzl. und leicht l. in Chlf. F. 206°. (Vermutlich ist das Xanthalin identisch mit dem Chelerythrin von SCHMIDT (vgl. KÖNIG u. TIETZ, S. 786. D. Ref.). Die Zus. des Xanthalins entspricht der Formel $C_{37}H_{36}N_2O_9$, X. löst sich in konz. H_2SO_4 mit tief oranger Farbe ohne Zers. Bei Zus. von W. krystallisiert das Sulfat in blafsgelben Nädelchen. NO_3H löst in der Kälte gleichfalls ohne Zers., das Nitrat krystallisiert in schönen, glänzenden. orangegelben Nädelchen. (PTr. [3.] 23. 793—94; PZtg. **38**. 199.) MUHLERT.

T. und H. Smith & Co., *Hydroxanthalin*. Wird zu der h. Lsg. von H_2SO_4-Xanthalin und überschüssiger H_2SO_4 Zn gefügt, so tritt eine lebhafte Rk. ein, und nach dem Erkalten gesteht alles zu einem Brei weifser Krystalle, bestehend aus einer Doppelverb. von $ZnSO_4$ mit *schwefels. Hydroxanthalin*. Zur Gewinnung desselben wird zur Trockne verdampft und mit A. extrahiert. Aus dem durch Umkrystallisieren gereinigten, in W. ll. Salze wird die Base als Harz gefällt u. durch Umkrystallisieren aus schwachem Spiritus in Form harter, weifser Krystalle erhalten, vom F. 137°, swl. in W., ll. in A. u. Bzl. Ihre Zus. ist $C_{37}H_{38}N_2O_9$ od. $C_{36}H_{38}N_2O_9$. In konz. H_2SO_4 l. sie sich mit tief violetter Farbe, welche beim Verd. verschwindet, ähnlich der Rk. des Cryptopins, nur dafs bei diesem eine Spur NO_2H nötig ist zur Entwicklung der Farbe. (PTr. [3.] **23**. 794.) MUHLERT.

T. und H. Smith & Co., *Weitere Notiz über Gnoscopin*. Das 1878 entdeckte Alkaloid wurde jetzt in gröfserer Menge rein dargestellt. Es hat die Zus. $C_{22}H_{23}NO_7$ und ist also isomer mit Narkotin, von dem es sich durch seinen höheren F. 228° u. seine geringere Löslichkeit in h. A., aus welchem es beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln auskrystallisiert, unterscheidet. Das HCl-Salz krystallisiert aus angesäuertem W. in farblosen, glatten Prismen von glasartigem Glanz, hat die Zus. $C_{22}H_{23}NO_7HCl + 3H_2O$ und verliert an der Luft Krystallwasser. Beim Erhitzen auf 120° bläht es sich auf, und die freie Base bleibt als schwammige Masse zurück. Gnoscopin und Narkotin geben dieselben Rkk. bei Behandlung mit H_2SO_4, NO_2H u. einem Gemisch von Schwefels. u. MnO_2. Narkotin kann in Gnoscopin umgewandelt werden durch Erhitzen mit Eg. im Rohr auf 130°. (PTr. [3.] **23**. 794—95.) MUHLERT.

James A. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Eine neue Base aus Corydalis cava*. Durch Erschöpfung von rohem Corydalin mit h. W. haben die Vff. ein neues Alkaloid erhalten, dem sie den Namen *Corytuberin*, $C_{19}H_{25}NO_4$, beilegen. Es krystalliert aus einer h. wss. oder alkoh. Lsg. in schönen seidenartigen Nadeln, ist l. in kalter Natronlauge und NH_3, wl. in Bzl., fast unl. in Ä. und Chlf. Es schwärzt sich bei 200° und zersetzt sich dann, ohne zu schm. Die wss. und alkoh. Lsgg. sind schwach rechtsdrehend. Untersucht wurden das salzsaure Salz, $C_{19}H_{25}NO_4.HCl$, rhomboedrische Krystalle, das Sulfat, das Platindoppelsalz. In Methyljodid ist Corytuberin wl., reagiert aber damit in alkoh. Lsg. unter Bildung des Methyljodids, $C_{19}H_{25}NO_4.CH_3J$. Bei Behandlung mit konz. HJ spaltet Corytuberin zwei Methylgruppen ab, enthält also nur zwei Methoxygruppen, während Corydalin 4 enthält. Neben Corytuberin

scheint in dem Rohprod. noch ein drittes Alkaloid enthalten zu sein. (LChS. [16/2.*]; ChN. **67**. 130. 17/3.) BODLÄNDER.

Ernst Schmidt, *Über Papaveraceenalkaloide.* Die bisherigen Unterss. Vfs. und seiner Schüler (**88**. 1270; **90**. I. 589. 705) haben gezeigt, dafs morphologisch nahe verwandte Pflanzenarten nicht immer auch chemisch in gewisser Beziehung stehen. In den bisher vom Vf. untersuchten Papaveraceen wurden folgende Alkaloide gefunden, ohne dafs damit die Abwesenheit noch anderer Alkaloide behauptet werden soll:

I. Chelidonium majus (Wurzel).

Chelidonin:	$C_{20}H_{19}NO_5$.
α-Homochelidonin:	$C_{21}H_{21}NO_5$.
β-Homochelidonin:	$C_{21}H_{21}NO_5$.
Chelerythrin:	$C_{21}H_{17}NO_4$.
Ch.-Protopin:	$C_{20}H_{17}NO_5$.
(? Sanguinarin:	$C_{20}H_{15}NO_4$.)

II. Stylophorum diaphyllum (Wurzel).

Chelidonin:	$C_{20}H_{19}NO_5$.
Protopin:	$C_{20}H_{17}NO_5$.

III. Sanguinaria canadensis (Wurzel).

Chelerythrin:	$C_{21}H_{17}NO_4$.
Sanguinarin:	$C_{20}H_{15}NO_4$.
β-Homochelidonin:	$C_{21}H_{21}NO_5$.
γ-Homochelidonin:	$C_{21}H_{21}NO_5$.
S.-Protopin:	$C_{20}H_{17}NO_5$.

IV. Eschscholtzia californica (Wurzel und Kraut).

E.-Protopin:	$C_{20}H_{17}NO_5$

Von den zahlreichen Opiumbasen kommt also hier nur das Protopin vor. Die als Ch.- und S.-Protopin bezeichneten Körper sind sehr wahrscheinlich identisch und nur verschiedene Ausbildungsformen, und auch wohl identisch mit dem Protopin von O. HESSE (ASpl. **8**.) und dem EYKMAN'schen Macleyin (Tokio Daiguku **10**.), obwohl beide Forscher die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ aufstellten; Chelerythrin u. Sanguinarin sind nicht identisch, das Sanguinarin SCHIEL's (Jpr. **67**. 61) ist überhaupt kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Chelerythrin, Sanguinarin, β- u. γ-Homochelidonin, S.-Protopin und vielleicht noch anderen, bisher nicht isolierten Körpern. In der Chelidoniumwurzel ist Chelidonin, in der Sanguinariawurzel Chelerythrin das Hauptalkaloid. Chelerythrin und Sanguinarin bilden gefärbte Salze, ersteres von eigelber, letzteres von intensiv roter Farbe. Die Basen selbst sind ungefärbt. Ersteres enthält zwei, letzteres eine Methoxylgruppe. Die Homochelidonine sind Dimethyläther einer Verb. $C_{19}H_{17}NO_5$. Die α- und β-Verbb. sind physikalisch und chemisch deutlich von einander verschieden, β und γ unterscheiden sich nur physikalisch.

Die von HANS MEYER (**92**. I. 1000) und R. v. ENGEL (APth. 189. 337) angestellten pharmakologischen Unterss. ergaben folgende systematische Differenzierung der bekannten Papaveraceenalkaloide einschliefslich des Hydrastins:

I. *Morphingruppe* (Chelidonin, α-Homochelidonin, Morphin).

II. *Codeïngruppe* (Papaverin, Codeïn, Laudanosin, Narkotin, Hydronarkotin, Thebaïn, Laudanin, Hydrastin).

III. *Protopingruppe* (Protopin, β-Homochelidonin, Criptopin).

Die „Giftigkeit" des Chelidoniums beruht nicht auf seinem Gehalt an Chelerythrin, sondern von einem im Milchsaft vorkommenden, harzartigen Körper, der Entzündungen hervorzurufen im stande ist. (Ar. **231**. 136—45. 1/7. 92. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

Georg König u. **William Tietz**, *Über die Alkaloide der Wurzel von Sanguinaria canadensis.* Die Gewinnung der Alkaloide geschah folgendermafsen. 40 kg Wurzel, bestehend aus ca. 5 cm langen u. 5 mm dicken Rhizomen von kurzem, rotem Bruch, wurden zu grobem Pulver gemahlen und systematisch mit essigsäurehaltigem

A. ausgezogen. Die durch Destillation möglichst von A. befreiten Auszüge wurden unter Umrühren in heifses W. gegossen. Es schieden sich etwa 2,5 kg Harz aus. Aus der rotbraunen Lauge wurde durch NH_3 ein voluminöser, dunkelvioletter Nd. (A) gefällt, der, durch wiederholtes L. in sehr verd. Essigs. u. Fällen mit NH_3 gereinigt u. bei mäfsiger Wärme getrocknet, 800 g eines hellvioletten, die Schleimhäute heftig reizenden Pulvers darstellte. Dasselbe wurde 20—30-mal mit Ä. ausgekocht, wobei ein Rückstand (C) verblieb. Der Destillationsrückstand der Ä.-Auszüge mit A. erwärmt, gab eine Lsg. (D) neben weifsem, kryst. Rückstand, welcher öfters aus heifsem Essigäther umkrystallisiert, reine Kryst. von Chelerythrin abschied. Daneben fand sich, besonders in den ersten Essigätherauszügen, Sanguinarin, welches darin etwas schwerer l. ist und, wenn auch schwierig, vermöge dieser Eigenschaft von ersterem getrennt werden kann. Die rotbraune alkoh. Lsg. (D) schied bei freiwilliger Verdunstung allmählich einen dicken Krystallbrei (F) aus, der abgesaugt und mit A. gewaschen wurde. Derselbe, mit h. W. extrahiert, hinterliefs einen grauen Rückstand, der wesentlich aus Sanguinarin bestand. Die wässerigen Auszüge wurden mit NH_3 gefällt. Der getrocknete Nd. wurde in Aceton gelöst, woraus sich wasserklare, gut ausgebildete Krystalle von S.-Protopin abschieden. Aus dem Rückstand (C) konnte durch L. in Amylalkohol, Extrahieren mit HCl-W. noch Sanguinarin und Protopin gewonnen werden. Die vom Nd. (A.) abfiltrierten, ammoniakalischen Mutterlaugen wurden eingedampft u. unter Zusatz von etwas NH_3 mit Chlf. ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand aus A.-haltigem Essigäther öfters umkrystallisiert, lieferte β- und γ-Homochelidonin und noch etwas Protopin. Chelidonin konnte nicht aufgefunden werden.

I. *Chelerythrin*, $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$. Das wiederholt aus Essigäther umkrystallisierte Ch. bildet kleine, farblose, zu Krusten vereinigte, rhomboedrische Kryst. vom F. 203°, l. in Chlf., wl. in A., Ä., Aceton, Essigäther. Die Lsgg., besonders des unreinen, rötlich gefärbten Alkaloids zeigen eine blaue Fluoreszenz. Die Salze sind intensiv eigelb gefärbt, durch NH_3 tritt unter Abscheidung der Base Entfärbung ein. Obwohl die Krystalle der Base selbst bei 150° noch keinen Gewichtsverlust erleiden, enthalten sie doch Krystallalkohol, was sich daraus ergiebt, dafs das bei Destillation desselben mit HCl-haltigem W. erhaltene Destillat nach A. riecht u. die Jodoformrk. giebt. — Konz. H_2SO_4 färbt die Base gelb mit einem Stich ins Grüne, später schmutzig gelb; konz. HNO_3 zuerst hochgelb, schnell braungelb werdend; ERDMANN's Reagens gelb, ohne Lsg.; FRÖHDE's Reagens zunächst gelb, dann dunkelolivengrün, chlorophyllgrün, zuletzt schmutzig dunkelgelb werdend; Vanadinschwefels. violettrot, dunkelbordeauxrot, braunrot. Aus der Methoxylbestimmung des HJ-Salzes geht hervor, dafs Ch. zwei OCH_3-Gruppen besitzt. Salzs. Chelerythrin, aus dünner HCl krystallisiert, bildet feine, glänzende, intensiv eigelbe Nadeln, zl. in W. und A., zwl. in HCl-haltigem W. Aus W. umkrystallisiert, hat 5 Mol., aus A. 4 Mol. Krystallwasser. — Das HJ-Salz wird erhalten durch Erhitzen von Ch. mit Jodmethyl u. A. im Wasserbade. Reingelbe, glänzende Nadeln ohne Krystallwasser. Das $PtCl_4$-Doppelsalz bildet goldgelbe Nadeln, unl. in W. Das $AuCl_3$-Doppelsalz, aus W. amorph fallend, krystallisiert aus A. in langen, glänzenden, braunen Nadeln, F. 233° unter Zers.

II. *Sanguinarin*, $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$. Man erhält es aus Essigäther in weifsen, büschelig gruppierten Nadeln, F. 213°, aus A. und Chlf. in Warzen. L. in Aceton und Methylalkohol. Selbst ungefärbt, bildet es blutrote Salze. Seine Lsgg., namentlich in nicht ganz reinem Zustande, zeigen blauviolette Fluoreszenz. An der Luft bekleidet es sich mit einer roten Schicht. Es krystallisiert mit $^1/_2$ oder mit 1 Mol. Krystallwasser, giebt dasselbe bei 100° aber nicht ab. Es enthält eine Methoxylgruppe (Ar. **231**. 145—60. 1/7. 92. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

R. Nasini und **A. Pezzolato**, *Abscheidung des Nikotins aus seinen Salzen und Einwirkung des Alkohols auf dieselben.* (Gz. **23**. 1. 43—58. — C. **93**. I. 215.)
ARENDT.

A. Kossel, *Über die Nucleïnsäure.* Die Eiweifsstoffe nehmen nicht im freien Zustande an den wichtigsten Funktionen der Zelle Teil, sondern sind Teile komplizierterer Verbb., der *Proteïde*, die, ähnlich wie die Glykoside unter Bildung von Zucker, unter Bildung von Eiweifs zerfallen. Man mufs in den Proteïden den Eiweifskern von den Seitengruppen, den prosthetischen Gruppen, unterscheiden. Die letzteren sind wahrscheinlich die Werkzeuge für die wichtigsten Lebensfunktionen, und von ihnen geht die Bildung der Eiweifskörper aus. In den Nucleïnen, welche eine Gruppe der Proteïde bilden, ist die *Nucleïnsäure* als prosthetische Gruppe enthalten. Dieselbe geht sehr leicht mit Eiweifskörpern Verbb. ein, und deshalb ist ihr Nachweis im freien Zustande sehr schwer. Eine Nucleïnsäure wurde von MIESCHER in den Spermatozoen des Lachses nachgewiesen, eine andere von LILIENFELD (**92**. II. 83) aus den Leukocyten der Thymusdrüse isoliert. Der Vf. untersuchte vorwiegend die Nucleïnsäure der Hefe.

Bei der Spaltung der Nucleïnsäure der Hefe durch sd., verd. Säure entstehen Nucleïnbasen, daneben eine reduzierende Substanz, welche die Merkmale der Kohlehydrate besitzt und mit Phenylhydrazin zwei Hydrazone bildet, das Phenylglukosazon, F. 204—205°, und ein bei 150° schm. Hydrazon, welches wahrscheinlich aus einer *Pentose* hervorgegangen war. Der aus 20 g Nucleïnsäure abgeschiedene Zucker ergab bei der Dest. mit Schwefelsäure eine 0,04 g Furfuramid entsprechende Menge Furfurol. Schleimsäure wurde aus dem Zucker nicht erhalten, es ist also keine Galaktose in demselben enthalten. Aus den Nucleïnsäuren tierischen Ursprungs wurde bisher kein reduzierendes Kohlehydrat dargestellt.

Bei der Einw. von Alkalien auf Nucleïnsäure wird organische Substanz abgespalten, und es entsteht zunächst eine phosphorreichere Säure, die *Plasminsäure*, $C_{15}H_{28}N_6P_6O_{30}$. Dieselbe ist sll. in W. u. verd. HCl. Durch Spalt. mit sd., verd. SS. wird aus ihr eine noch nicht näher untersuchte, stickstoffhaltige, organische Substanz abgespalten, ferner Nucleïnbasen, Guanin oder Adenin u. eine Anhydridform der Phosphors. die von der Monometaphosphors. verschieden ist. Zucker wurde unter den Zersetzungsprodd. der Plasminsäure nicht aufgefunden. LIEBERMANN nahm an, dafs die aus Nucleïn entstehende Säure Metaphosphorsäure sei; das ist durch die Analysen LIEBERMANN's nicht bewiesen, u. wird durch die Thatsache widerlegt, dafs die aus Nucleïn entstehende Phosphorverb. mit Kali oder Natron keine schwer l. Salze bildet. Die Annahme von LIEBERMANN und von MALFATTI, dafs die Nucleïnsäuren Verbb. von Metaphosphorsäure und Eiweifs seien, ist falsch. Die sogenannte künstliche Nucleïnsäure und das künstliche Nucleïn sind von der wirklichen Nucleïnsäure und dem wirklichen Nucleïn in Zusammensetzung und Rkk. verschieden. In den Unterss. von HORBACZEWSKI vermifst der Vf. den Beweis, dafs die aus Nucleïn erhaltene Harnsäure nicht mit Xanthin verunreinigt sei (vgl. vorst. Ref.). — Der Nucleïnsäure, die mit Eiweifskörpern so leicht Verbb. eingeht, kommt wahrscheinlich eine grofse Bedeutung in dem Kampf der lebenden Zellen, speziell der Leukocyten gegen die Mikroorganismen und ihre Produkte zu. (DBR. 1893. 157—64. Berl. Physiol. Ges. [14/10.* 92.].) BODLÄNDER.

J. Horbaczewski, *Bemerkungen zum Vortrage des Herrn Albr. Kossel: Über Nucleïnsäure.* Den vom Vf. (**89**. II. 869; **91**. II. 552) geführten Nachweis, dafs bei der Digestion mit arteriellem Blut bis zur beginnenden Fäulnis aus Milzpulpa Harns. entsteht, u. dafs die Menge derselben den bei Ausschlufs der Oxydation entstehenden Xanthinbasen äquivalent ist, hat KOSSEL (nachst. Referat) angezweifelt, indem er den Nachweis vermifste, dafs der als Harnsäure angesprochene Nd. auch wirklich solche sei und nicht Xanthin enthalten habe. Diesen Nachweis bringt der Vf., indem er

das mkr. Bild, die Rkk., die Löslichkeitsverhältnisse und die Ergebnisse der Stickstoffbestimmung des Nds. anführt, woraus hervorgeht, dafs der Nd. aus reiner Harnsäure bestand. Eine besondere Trennung des Xanthins von der Harnsäure brauchte nicht ausgeführt zu werden, da dem Nd. kein Xanthin beigemischt war. Es bildet sich also Harnsäure aus derselbe Atomgruppe, aus der unter anderen Bedingungen Xanthinsäuren entstehen.

Will man Harnsäure vom Xanthin trennen, so kann man die verd. alkal. Lsg. beider Verbb. mit HCl stark ansäuern, wobei sich Harnsäure ausscheidet, Xanthin in Lsg. bleibt. Man kann auch die das Gemisch beider Verbb. enthaltende Lsg. mit Salmiak übersättigen und stehen lassen; die Harnsäure krystallisiert fast vollständig als Ammonurat aus, während Xanthin in Lsg. bleibt. Damit nur Harnsäure, resp. nur Xanthin bei verschiedener Behandlung der Milzpulpa gewonnen wird, mufs dieselbe einen gewissen, aber nicht zu grofsen Grad der Fäulnis durchgemacht haben. (DBR. 1893. 109—15. Prag.) BODLÄNDER.

G. Grassi-Cristaldi, *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Santonone.* (Gz. **23**. 1. 58—65. — C. **92**. II. 871.) ARENDT.

G. Grassi-Cristaldi, *Fumaroide u. maleïnoide Struktur einiger Santoninderivate.* (Gz. **23**. 1. 65—70. — C. **93**. I. 40.) ARENDT.

Physiologische Chemie.

Louis Mangin, *Anwendung des Ruthenrots in der Pflanzenanatomie.* Dieser von JOLY (S. 252) entdeckte mineralische Farbstoff verdient die Aufmerksamkeit der Histologen wegen der Intensität und dem Reichtum seiner Färbungen, wodurch er den stärksten organischen Farbstoffen vergleichbar wird. Das ammoniakalische Rutheniumoxychlorid oder einfach Rutenrot ist l. in W., konz. $CaCl_2$-Lsg. u. Alaunlsg., unl. in Glycerin, A. und Nelkenöl. Durch sehr verd. Mineralsäuren wird die wss. Lsg. entfärbt oder nimmt eine braune Farbe an, welche Zusatz von Alkali wieder in die ursprüngliche rotviolette Färbung verwandelt. Überschüssiges Alkali bildet einen körnigen Nd. Verd. organische Säuren (Essigsäure, Ameisensäure) verändern die Lsg. nicht. Das Licht ist ohne Einw. auf die trockene Verb., reduziert sie aber endlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Die Lsgg., deren Gehalt zwischen $^1/_{5000}$—$^1/_{10\,000}$ lag, müssen also in einem schwarzen Glase aufbewahrt werden.

Einw. auf Membranen. Das Rutheniumoxychlorid ist gegen Cellulose und Callose indifferent, reagiert aber auf Pektinverbb. Während die mit Methylenblau, Naphtylenblau, Safranin etc. gefärbten Gewebe sich rasch durch Glycerin und A. entfärben, behalten die mit Rutenrot gefärbten Gewebe ihre Färbung und können entwässert und in Balsam eingelegt werden, so dafs man unveränderliche Präparate erhält. Das Rutenrot fixiert sich auch auf Gummiarten und Schleime, die von Pektinverbb. abstammen, ohne aber die Schleime zu färben, die aus Cellulose oder Callose hervorgehen. Vf. erhielt Färbungen mit dem Schleim von Leinsamen, Flohsamen und Quitten, ferner mit der schleimgebenden Membran der Pollenkörner (Juniperus, Taxus, Iris, Narcissus etc.), der Algen (Fucus, Chorda, Chondrus) und gewisser Bakterien, mit Malvenschleim und dem Schleim von Symphytum officinale, mit Cycadeengummi u. dem Gummi der Fruchtbäume (Cerasus, Amygdalus, Prunus, endlich mit dem Akaziengummi und von Astragalus gummifer. Dagegen färbt sich der mit Cellulose verwandte Orchideenschleim nicht. Auch kutinisierte Membranen von manchen Pollenkörnern werden gefärbt, dagegen ist das Reagens auf die Cuticula von Blättern oder Axenorganen ohne Einw. Verholzte Gewebe, frisch oder in A. konserviert, nehmen keine Färbung an, färben sich aber lebhaft rot nach der Einw. von Alkalien oder JAVELLE'scher Lauge.

Einw. auf N-haltige Substanzen. Die N-haltigen Substanzen färben sich in einer wss. Lsg. ungleichmäfsig und immer weniger stark, als die Pektinverbb. Das Chromatin des Kerns färbt sich zuerst, dann die Leuciten und endlich schwach das körnige Protoplasma. Behandelt man die Gewebe nach der Einw. von salzsaurem A. mit Alaun, neutralem Bleiacetat oder Ammoniumoxalat, so ist die Affinität des Kerns u. des Protoplasmas für das Rutensalz energischer. (Cr. **116**. 653—56. [20/3.*].)
SACHSSE.

Manfred Bial, *Zum Chemismus des zuckerbildenden Blutfermentes.* Das diastatische Ferment des Blutes unterscheidet sich nach den bisherigen Verss. des Vfs. (**92**. II. 1021) dadurch von anderen zuckerbildenden Fermenten, dafs es die Stärke nicht, wie andere Fermente, in Maltose und Dextrine spaltet, sondern, dafs es zur völligen oder nahezu völligen Umwandlung in Traubenzucker führt. Diese Angaben finden ihre Bestätigung durch RÖHMANN (S. 350), welchem es gelang, aus maximal fermentierten Lsgg. den Traubenzucker als Kochsalzverb. in ansehnlichen Mengen darzustellen. Weiter konnte Vf. zeigen, dafs das Blutferment auch die Fähigkeit hat, Maltose und Dextrin in Dextrose überzuführen. In Hinblick darauf konnte man annehmen, dafs durch das diastatische Ferment des Blutes wie bei den übrigen diastatischen Fermenten zuerst eine Spaltung der Stärke in Maltose und Dextrine erfolge, dafs die Besonderheit des Blutfermentes aber darin bestehe, diese Anfangsprodukte in Dextrose weiter zu spalten. Es ergab sich daraus die Aufgabe, in den Anfangsstadien der Fermentation nach dem Auftreten der Maltose zu suchen. Vf. suchte dies durch Darstellung und Unters. der Osazone zu bewirken. Der N-Gehalt des Glykosazons ist 15,64%, der des Maltosazons 10,77%, fand sich also in den ersten Stadien Maltose neben Glykose vor, dann mufste der Gehalt der in diesen Stadien erhaltenen Osazone eine Mittelzahl zwischen diesen beiden Werten darstellen. Diese Annahme fand sich vollkommen bestätigt, je früher der durch Blutferment eingeleitete Sacharifikationsprozefs der Stärke unterbrochen wird, desto weiter entfernt liegt diese Mittelzahl von dem Stickstoffwert des Glykosazons. Es gelang auch dem Vf., die Osazone einigermafsen zu trennen, u. in dem einen Falle, wo die Trennung des Osazongemisches gut gelang, stimmte das fragliche Osazon in Elementarzus. u. Löslichkeit mit Maltosazon überein.

Da das diastatische Ferment des Blutserums Maltose leicht in Dextrose umwandelt, so konnte man hoffen, durch eine Abschwächung des Fermentes den Sacharifikationsprozefs in dem Stadium der Maltosebildung aufzuhalten. Bei früheren Versuchen hatte Vf. gefunden, dafs ein Fermentextrakt, den man aus der Alkoholfällung des Blutes durch Behandeln mit Glycerin erhält, nicht mehr die Fähigkeit hat, Maltose in Dextrose überzuführen. Diese Wirkung ist nicht auf das Glycerin zu beziehen (wie Vf. jetzt entgegen seinen früheren Ansichten angiebt), und es mufs daher die Behandlung mit A. das Ferment in der erwähnten Weise beeinflufst haben. Daraus ergab sich die Aufgabe, zu untersuchen, wie die durch A. aus Blut erhaltenen, das Ferment einschliefsenden Ndd. wirken, wenn man sie direkt, also ohne mit Glycerin zu extrahieren, in die Stärke- oder Maltoselsg. einträgt. Dabei zeigte sich die Thatsache, dafs, je länger der A. auf das Blut zur Wirkung kam, desto mehr die zuckerbildende Kraft herabgesetzt wurde. Gleichzeitig mit der Abnahme in der Menge der Osazone zeigte sich auch eine Veränderung ihres N-Gehaltes, indem derselbe, je nach der Dauer der Alkoholwirkung, immer mehr herunterging, d. h. sich immer mehr von dem N-Gehalte des Glykosazons entfernte und unter günstigen Verhältnissen den des Maltosazons erreichte. (PAr. **54**. 72—80. 16/3. Breslau. Physiol. Inst.)
SACHSSE.

Lassar-Cohn, *Zur Kenntnis der Säuren der Rindergalle.* (Z. **17**. 60?—15. 23/3. Königsberg. — C. **93**. I. 614.)
SACHSSE.

A. Panormoff, *Der Zucker in den Muskeln.* Vf. hat die Frage zu beantworten gesucht, ob das Glykogen in den Muskeln ebenso wie in der Leber in Traubenzucker übergeht, eine Frage, die bisher verschieden beantwortet worden ist. Vf. hat die Zuckerproduktion in den Muskeln des Hundes, des Welses und des Hechtes untersucht, wobei sich herausstellte, daſs sich von allen Zuckerarten nur eine, die Dextrose, bildet, bei den Warmblütern in sehr geringer Menge, bei den Kaltblütern in bedeutenderer. Aufserdem beobachtet man in den Hundemuskeln noch eine andere Erscheinung. Die Zuckermenge in denselben vergröſsert sich nicht merklich post mortem, wie dies in der Leber geschieht. Es scheint deshalb, als ob in den Muskeln beim Erstarren ein fermentativer Prozeſs stattfände, der mit dem Leben zugleich erlischt, infolge dessen die Quantität der Produkte seiner Thätigkeit konstant bleibt. Das Glykogen der Muskeln, aus dem sich die Dextrose bilden muſs, nimmt nach dem Tode konstant ab, und wenn das ganze verschwindende Glykogen in Dextrose verwandelt würde, so hätte man in dem Muskel, besonders 20 Stunden nach dem Tode, eine bedeutende Menge Zucker. In einem Falle enthielten die Muskeln eines Hundes $^1/_2$ Stunde nach dem Tode 0,92%, nach 4 Stunden 0,63%, nach 24 Stunden Spuren von Glykogen. In einem anderen Falle fanden sich 25 Minuten nach dem Tode 0,93%, nach $1^1/_2$ Stunde 0,76%, nach 6 Stunden 0,50%, nach 24 Stunden 0,16%, und daraus berechnet sich, daſs etwa 20 g Zucker hätten gebildet werden müssen, vorausgesetzt, daſs das ganze verschwundene Glykogen in Dextrose verwandelt wurde. Vf. hat dagegen stets nur ganz unbedeutende Mengen Zucker gefunden, und es muſs daher angenommen werden, daſs sich aus Glykogen oder Dextrose eine andere Substanz bildet, nämlich Milchsäure. Die Bildung derselben in den Muskeln aus Glykogen wurde bereits vielfach angenommen, indes war die Anwesenheit des Traubenzuckers, des Mittelgliedes zwischen Glykogen und Michsäure, noch nicht bewiesen. (Z. **17**. 596—606. 23/3. Kasan.) SACHSSE.

Th. Rosenheim, *Die Schädlichkeit eiweiſsarmer Nahrung.* Durch Vfs. Unters. (**91**. II. 476), wie durch die von MUNK (**92**. II. 381) war gezeigt worden, daſs beim Hunde eine lange fortgesetzte eiweiſsarme Nahrung schlieſslich einen gesundheitsschädigenden Einfluſs ausübt, der im Falle des Vfs. endlich den Tod des betreffenden Tieres herbeiführte. Vf. hat nun seinen Vers. an einem Hunde wiederholt, der wie früher eine aus Fleisch, Fett und Reis gemischte, eiweiſsarme Nahrung erhielt. Der ebenfalls mit dem Tode des Versuchstieres endigende Vers. bot manche Verlaufseigentümlichkeiten dar, thut aber in Übereinstimmung mit allen bisher bekannten Fütterungsversuchen mit eiweiſsarmer Kost, die sich über längere Zeit erstrecken, die gesundheitsschädliche Wirkung einer solchen Nahrung unzweifelhaft dar. Bei dem Versuchstiere reichten 2 g Eiweiſs pro Körperkilo in einer Nahrungsmenge, deren Wärmewert 110 Cal. pro Körperkilo betrug, nicht aus, um es gesund zu erhalten. (PAr. **54**. 61—71. 16/3. Berlin. Tierphys. Lab. d. Landw. Hochsch.) SACHSSE.

F. Hirschfeld, *Die Bedeutung des Eiweiſses für die Ernährung des Menschen.* Vf. hatte die Forderung aufgestellt (**92**. II. 257), daſs man bei der Festsetzung der Nahrung nicht mehr eine hohe Eiweiſszufuhr als notwendig bezeichnen darf. Sorgt man dafür, daſs genügend Nährstoffe zur Deckung des Stoffumsatzes eingeführt werden, so ist die einzige Forderung erfüllt, welche man vom Standpunkte der experimentellen Physiologie stellen kann. Ausschlieſslich auf Grund von Erfahrungsthatsachen werden wir dann weiter nur verlangen müssen, daſs eine Kostform ein entsprechendes, d. h. besonders kein zu groſses Gewicht oder Vol. hat, eine gewisse Menge von Genuſsmitteln enthält, genügend Abwechselung bietet u. im allgemeinen leicht verdaulich ist. In der vorliegenden Arbeit versucht Vf., den Beweis zu führen, daſs die Annahme von der Notwendigkeit einer bestimmt hohen Eiweiſsnahrung nicht allein theoretisch unbegründet ist, sondern auch sehr häufig eine unzweck-

mäfsige Zus. der Kost herbeiführt, und dafs weiterhin unrichtige Anschauungen über den Wert der einzelnen Nahrungsmittel sich hieraus ergeben müssen. Sehr häufig wird auch die Fragestellung so ausfallen: „Soll man bei einer Bevölkerung, deren Hauptnahrungsmittel das Brot u. die Kartoffel ist, bei welcher die teueren animalen Nahrungsmittel aus leicht erklärlichen Gründen nicht in beliebig grofser Menge verabreicht werden können, einen hohen Eiweifsumsatz durch Verabreichung von vielen Vegetabilien und wenig Fett zu erreichen suchen? Soll man ferner die Nachteile, welche sich infolge des Genusses zu grofser Mengen von Kohlehydraten ergeben, mit in den Kauf nehmen, nur um eine hohe Stickstoffeinfuhr zu erreichen, deren physiologischer Nutzen noch nicht bekannt ist?“

Zur Klarlegung dieser Verhältnisse werden die bisher bekannt gewordenen Analysen über die Zus. der Kost in öffentl. Anstalten einer Prüfung unterzogen, u. es wird auf die Ernährung der Soldaten, dann der Insassen von Gefängnissen und auf diejenige in den Volksküchen bezug genommen. Als Endergebnis seiner Betrachtungen stellt Vf. den Schlufssatz auf, dafs, sobald man bei der Zusammenstellung einer Kost nur auf die Verdaulichkeit, das entsprechende Gewicht u. auf das Vol. achtet, unter den gegenwärtigen Verhältnissen bei einer einem gesunden, kräftigen Mann genügenden Stoffzufuhr mindestens ca. 80 g Eiweifs täglich verzehrt werden. Bestimmte physiologische Unterss., welche dazu berechtigen, diese Zahl als ungenügend oder wenigstens als das Mindestmafs der notwendigen Eiweifseinfuhr zu bezeichnen, sind nicht bekannt. Auch für die praktischen Verhältnisse scheint es nicht angemessen, hieran als an der unteren Grenze festzuhalten, da die Festsetzung einer derartigen Zahl leicht dazu führt, dafs die Zufuhr von Vegetabilien, besonders diejenige des Brotes, auf Kosten des Fettes begünstigt wird. Auch bei der Beurteilung des Wertes der einzelnen Nahrungsmittel dürfen wir nur den Nährwert, die Verdaulichkeit, sowie das Gewicht und Volum berücksichtigen. Die Vorzüge einer eiweifsreichen Ernährung beruhen in dem Wert animaler Nahrungsmittel als solcher, nicht in dem mehr oder minder grofsen Stickstoffgehalt der Vegetabilien. (Bkl. **30.** 324—29. 3/4. Städt. Krankenh. Moabit-Berlin.) PROSKAUER.

Alexandre Poehl, *Einfluſs der Alkalinität des Blutes auf die durch Spermin hervorgerufenen intraorganischen Oxydationsprozesse.* Nachdem festgestellt ist, dafs das Spermin fast in allen Drüsen vorkommt u. ein Bestandteil des normalen Blutes ist, wollte Vf. die Bedingungen für die Schwankungen seiner Wirkung untersuchen. Die Ursachen, die diese vermindern, sind zwei. 1. Die schwache Produktion des Spermins im Organismus als Folge des Fehlens oder des Nichtfunktionierens gewisser Drüsen. 2. Die Umwandlung des Spermins in seine inaktive Form. Der zweite Fall ist der häufigste. Das Spermin kann dadurch unwirksam werden, dafs es sich in unl. Phosphat umwandelt. CHARCOT hat Sperminphosphat in mikroskopischen Krystallen im Blute von Leukocythämischen entdeckt, und später haben andere Forscher diese Krystalle bei verschiedenen Krankheiten und namentlich solchen gefunden, wo die intraorganischen Oxydationen vermindert sind. Vf. hat gefunden, dafs dieses Phosphat auch amorph und unl. in W. und Serum vorkommt und sich nach und nach in die Krystalle von CHARCOT umwandelt. Das amorphe Phosphat bildet sich auf Zusatz von Phosphorsäure zu einer alkal. Sperminlsg. vor dem Eintritt der sauren Rk. In anormalen Fällen finden sich im Organismus ähnliche Bedingungen, namentlich im Nervengewebe. Reizung desselben bewirkt saure Rk., woraus die Verminderung der Alkalinität des durchströmenden Blutes folgt. Wird dann aus dem Lecithin Phosphorsäure abgespalten, so kann unl. und inaktives Sperminphosphat entstehen. (Cr. **116.** 647—49. [20/3.*].) SACHSSE.

Ferd. Klug und **Victor Olsavszky**, *Einfluſs der Muskelarbeit auf die Ausscheidung der Phosphorsäure.* K. PREYSZ hat am Menschen nachgewiesen, dafs die

Ausscheidung der Phosphorsäure infolge der Muskelarbeit steigt, u. Vff. haben dieses Verhalten durch Verss. am Hunde bestätigt. Während einer 10-tägigen Ruheperiode schied das Tier täglich im Durchschnitte 0,3175 g P_2O_5 (Maximum 0,39 g, Minimum 0,24 g, Differenz 0,15 g) aus. An einem Arbeitstage betrug dagegen die Ausscheidung 0,57 g P_2O_5, also 0,18 g mehr, als das obige Maximum, und 0,2525 g mehr, als der Durchschnitt. Am nächsten Tage ging die P_2O_5-Ausscheidung in der Ruhe wieder auf 0,28 g P_2O_5 zurück. Vff. nehmen an, daſs die während der Muskelarbeit gesteigerte Produktion von Kohlensäure und Milchsäure die ebenfalls frei werdende Phosphorsäure in Lsg. bringe. Als Beweis hierfür zeigen Vff., daſs aus frischen Knochen und frischem Fleisch viel mehr P_2O_5 durch CO_2-haltiges und Milchsäure haltiges W. gelöst wird, als durch reines W., und aus Milch, die etwas freie Milchsäure enthält, dialysiert mehr P_2O_5 gegen W., als aus reiner Milch. Auch mit der Nahrung genommene Milchsäure vermehrte die durch den Harn ausgeschiedene P_2O_5 (Vers. an einem Hunde). Doch scheint der Körper hier wie in anderen Fällen auch bestrebt zu sein, übernormale Substanzverluste durch abnormes Zurückhalten seiner eigenen Körperbestandteile zu kompensieren. (PAr. **54**. 21—26. 16/3.) SACHSSE.

C. Beck und **H. Benedict**, *Der Einfluſs der Muskelarbeit auf die Schwefelausscheidung.* Die hauptsächlichsten Resultate der am Menschen angestellten Unters. lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen. Durch Muskelanstrengung wird die Schwefelausscheidung vermehrt. Nach der Muskelanstrengung folgt eine entsprechende Verminderung derselben, wie überhaupt jede Mehrausscheidung durch eine früher oder später eintretende Minderausscheidung mehr oder weniger kompensiert wird. Bei gesteigertem Eiweiſszerfall wird der nicht oxydierte Schwefel in der Regel schneller ausgeschieden, als der oxydierte. Die Menge des oxydierten Schwefels ist noch vermehrt, wenn die des nicht oxydierten bereits verringert ist. Das Sinken des nicht oxydierten Schwefels zeigt darum an, daſs trotz der Vermehrung der Gesamtschwefelausscheidung der Eiweiſszerfall bereits im Sinken begriffen ist. Aus diesem Grunde lassen sich unter günstigen Umständen bereits kleinere Schwankungen des Eiweiſszerfalles durch Änderung des Verhältnisses zwischen dem oxydierten u. nicht oxydierten Schwefel erkennen. Die Schwefelausscheidung ist also bei genügender Berücksichtigung beider Formen ein sehr empfindlicher Indikator der Eiweiſszers., u. dieselbe wird daher von den Vff. für die Stoffwechseluntersuchungen neben und statt der Stickstoffausscheidung empfohlen. (PAr. **54**. 27—61. 16/3.) SACHSSE.

Ch. Contejean, *Physiologie des Magens.* Um den Magensaft auf freie oder schwach gebundene Salzsäure zu prüfen, übersättigt Vf. die Magenflüssigkeit mit Kobalthydrocarbonat, schüttelt durch, läſst einige Stunden stehen, filtriert u. dampft bei niederer Temperatur oder im Vakuum ein. Der Rückstand liefert, mit absolutem A. extrahiert, eine rosarote Fl., die sich in der Hitze bläut, um beim Erkalten die frühere Rosafärbung wieder anzunehmen. Aus dieser Fl. kann man Krystalle von Kobaltchlorid gewinnen. Kobaltlaktat ist in absolutem A. unl. Ein rascheres Verf. besteht darin, daſs man einen Tropfen Magensaft mit Kobalthydrocarbonat übersättigt und im Uhrglase allmählich erwärmt. Bei Gegenwart von Chlorkobalt färbt sich die Fl. beim Verdampfen blau, mit Milchsäure bleibt sie rosarot. Der Magensaft der Batrachier enthält HCl, beim Hunde findet sich neben viel HCl immer etwas Milchsäure. Im Hundemagensafte geschieht die Auflösung des Kobaltcarbonats äuſserst langsam, was zu Gunsten einer schwachen Bindung der Magensaftsäure zu sprechen scheint. Vf. kritisiert die KÜHNE'sche Theorie der Albuminspaltung bei der künstlichen Verdauung. Albumin, Syntonin, Propepton, Pepton sollen die vier auf einander folgenden Stufen der Eiweiſsverdauung bilden.

Vf. kritisiert ferner die von HEIDENHAIN aufgestellte Theorie der Pepsinabsonderung durch die Hauptzellen, der Säurebildung durch die Belegzellen der Labdrüsen.

Die Magendrüsen des Frosches, obwohl sie nur Belegzellen besitzen, sezernieren auch Pepsin (neben HCl). Die Pylorusdrüsen des Hundes, die nur aus Hauptzellen bestehen, sezernieren nach dem Vf. gleichfalls einen sauren Saft. Die Labdrüsen der neugeborenen Katzen besitzen schon Hauptzellen, obwohl sie noch kein Pepsin bereiten. Vf. nimmt an, daſs beide Zellenarten der Labdrüsen an der Bereitung der HCl sich beteiligen. Die Hauptzellen sollen l. Propepsin (im Sinne GAUTIER's), die Belegzellen sollen unl. Propepsin absondern. Abwesenheit von diastatischem und Labenzym im Ösophagus und Magen des Frosches. Alkal. Magensaft nach Unterbindung des Truncus coeliacus beim Frosch. Alkal. Magensaft beim Froschweibchen während des Winters wegen der Verringerung der Magenzirkulation zu Gunsten des vergröſserten Eierstockes. Alkal. oder wenig saurer Magensaft beim Hunde nach Verringerung der Blutspeisung des Magens. Zum Schluſs Beobachtungen über die Innervation des Frosch- und Hundemagens. (CPh. **6**. 839—40. 25/3. Ref. von LÉON FREDERICQ.) SACHSSE.

Carl Adrian, *Der Einfluſs täglich einmaliger oder fraktionierter Nahrungsaufnahme auf den Stoffwechsel des Hundes.* Unter den zahlreichen Stoffwechselunterss. ist bisher die Frage ganz unberücksichtigt geblieben, ob eine Nahrung täglich auf einmal genommen oder auf 24 Stdn. verteilt dem Organismus zuträglicher sei. Auf Anregung von HOPPE-SEYLER hat Vf. eine diese Frage betreffende Unters. unternommen, wobei nur der einfachste Fall, das Verhalten bei reiner Fleischnahrung, in Betracht gezogen wurde. Verwandt wurde eine ca. 12 kg schwere Hündin, deren Nahrung ausschlieſslich in rohem Pferdefleisch bestand, ohne W., das von Fett und Sehnen befreit, in Stücken geschnitten dargereicht wurde, u. zwar während der einen Versuchsreihe in der Menge von 750 g täglich auf einmal, während der zweiten Reihe auf 4 Portionen verteilt. Eine dritte Reihe, in der die Nahrung wieder auf einmal gereicht wurde, hatte den Zweck, die Ergebnisse der ersten Reihe sicherzustellen.

Als Wirkung der Zerteilung der täglichen Nahrung reines Fleisches in 4 Portionen traten hervor. 1. Zunahme des Körpergewichtes, 2. Zunahme der Stickstoffausscheidung und 3. Zunahme des im Harnstoff ausgeschiedenen Stickstoffs. Durch diese Fraktionierung der Fütterung wird die Verdauung und Resorption auf einen gröſseren Zeitraum ausgedehnt, aber es ist auch unzweifelhaft, daſs die durch die Verdauung gelösten Eiweiſsteilchen bis zur Resorption in das Blut kürzere Zeit im Darmkanale verweilen, als wenn die ganze tägliche Ration auf einmal gegeben wird. Je kürzer der Zeitraum ist, während dem das durch Verdauung gelöste Eiweiſs der weiteren Einw. von Pankreasflüssigkeit und Fäulnis im Darmkanale ausgesetzt ist, um so weniger wird von demselben der Spaltung in Ammoniak, Kohlensäure, Leucin und Tyrosin etc. unterliegen. Ist diese Schluſsfolgerung richtig, so wird bei gleicher, täglicher Fleischration, wenn sie auf den Tag verteilt wird, ein gröſserer Teil des Eiweiſses als solches zur Resorption gelangen, als bei einmaliger Gabe. Ohne Zweifel dürfen wir schlieſsen, daſs die Ausnutzung der Eiweiſsstoffe im Organismus nur dann möglichst vollständig ist, wenn nicht allein 1. möglichst wenig vom Eiweiſs in den Darm eingeführt, in den Fäces zur Ausscheidung, also überhaupt gar nicht in den Organismus gelangt, sondern auch 2. möglichst wenig von diesem Eiweiſs durch Pankreaseinwirkung und Fäulnis der Spaltung unterliegt, also in summa ein möglichst groſser Teil des in den Magen eingeführten Eiweiſses, ohne Spaltung zu erfahren, als Eiweiſs (Acidalbumin, Propepton, Pepton) zur Resorption gelangt.

Um die Resultate auch auf den Menschen zu übertragen, muſs man freilich berücksichtigen, welche allgemeinen Anforderungen der Mensch an die Nahrung stellt. Nach VOIT muſs 1. jeder Nahrungsstoff in genügender Menge vorhanden sein, die einzelnen Nahrungsstoffe müssen 2. im richtigen Verhältnis gereicht werden, die Nahrungsstoffe müssen 3. aus dem Darmkanal in die Säfte aufgenommen werden

können, und es müssen 4. aufser den Nahrungsmitteln auch Genufsmittel gereicht werden. Für den Hund hat schon Voit nachgewiesen, dafs eine aus relativ wenig Eiweifs mit viel Fett und Kohlehydraten gemischte Nahrung besser wirkt als Zufuhr von reinem Fleisch. Beim Menschen kommen noch andere wichtige Momente in Betracht, namentlich die Ausnützung und das Volum der Nahrung. Es steht so viel fest, dafs im allgemeinen die vegetabilische Nahrung im menschlichen Darme schlechter ausgenutzt wird und an Volum gröfser ist als die animalische. Doch auch unter Berücksichtigung dieser Momente kann man nicht mit Bestimmtheit aussprechen, dafs eine Nahrung desto besser ist, je reicher sie an Eiweifs ist. Man sieht, welche Schwierigkeiten entgegenstehen, wollte man die Frage der fraktionierten Nahrungsaufnahme auf den Menschen übertragen. Indes dürfte es trotzdem eine dankbare Aufgabe sein, dies Verhalten am Menschen bei seiner gewöhnlichen gemischten Nahrung zu untersuchen, offenbar würden sich daraus für den Hygieniker Schlüsse von weittragender Bedeutung ziehen lassen. (Z. **17**. 616—33. 23/3. Strafsburg.) Sachsse.

Analytische Chemie.

F. Emich, *Zum mikrochemischen Nachweis des Schwefels. (Notiz über die Anwendung gasförmiger Reagenzien, insbesondere des Bromdampfes, in der mikrochemischen Analyse.)* Um freien oder an Metalle gebundenen S in Form von $CaSO_4$ mittels Br-Dampfes nachzuweisen, verfährt Vf. wie folgt: Die Probe wird in gut zerkleinertem Zustande mit etwas 5—25%ig. $CaCl_2$-Lsg. benetzt und Br-Dämpfen ausgesetzt, indem man den Objektträger mit dem Tropfen nach abwärts auf eine konz. Br-Wasser enthaltende Flasche legt. Unter vorübergehender Bildung von SBr_2 verwandelt sich der S in SO_2, welches mit $CaCl_2$ die charakteristischen Gipsnadeln erzeugt. — Bei freiem S und gefällten Sulfiden genügt eine Räucherung von 3—5 Minuten, bei geschmolzenen oder natürlichen Sulfiden dauert die Probe länger, indes auch hier ist die Rk. allgemein anwendbar. Es gelingt auf diese Weise noch der Nachweis von $^1/_{50000}$ mg S. — Die Gipsbildung erfolgte ausnahmslos in kurzer Zeit bei künstlich hergestellten, anorganischen Sulfiden, auch bei 59 geprüften, natürlichen Sulfiden trat die Rk. ein. Auffallend langsam, erst nach 20 Stdn., wurde Molybdänglanz angegriffen, wenn dieser direkt verwendet wurde. Ungleich schneller verlief die Rk., wenn der Molybdänglanz einen Augenblick geröstet wurde. Nach zweitägiger Br-Räucherung war neben den Gipsnadeln auch molybdänsaures Ca deutlich nachzuweisen. Pyrit lieferte nach ca. 5 Minuten Gipskrystalle, Markasit und Magnetkies oxydierten sich leichter. Beim Magnetkies hindert das entstehende $FeBr_2$ das Auskrystallisieren des Gipses, wie durch einen makrochemischen Vers. bestätigt wurde. — Von organischen S-Verbb. gaben die Rkk. leicht: Rhodanmetalle, Thioharnstoff, Senföle, Sulfocyanäthyl und xanthogensaures K. Auch Senfkörner und vulkanisierter Kautschuk reagierten befriedigend.

Andere Anwendungen dampfförmiger Reagenzien. Zur Überführung von As-Spiegeln in $MgNH_4AsO_4$ erzeugt man den As-Spiegel am Objektträger, behandelt mit feuchter Bromluft und räuchert nach Zusatz einer Spur $MgSO_4$-Lsg. mit NH_3. — Versetzt man KJ-Lsg. mit einigen Körnchen Stärke und behandelt mit Dämpfen von roter HNO_3, so bringt noch 0,0001 mg KJ (= 0,000 07 mg J) die Blaufärbung hervor. (ZA. **32**. 163—67. Graz. Chem. Lab. der Techn. Hochsch.) Hefelmann.

W. F. Keating Stock, *Die Stock'sche Methode zur Stickstoffbestimmung. Ein veränderter Destillationsapparat.* (Vgl. **92**. II. 187. 547.) Den Destillationsapparat vereinfacht der Vf. dahin, dafs er die Wurtz'sche Flasche, welche übergerissene Kali-

lauge auffangen soll, nicht mehr durch einen besonderen Brenner erhitzt, sondern ihr die in Fig. 67 gezeichnete schräge Lage giebt. Die aus dem Kochkolben kommenden Wasserdämpfe erhitzen die WURTZ'sche Flasche genügend, um alle Ammondämpfe in das Kühlrohr überzuführen. (Anl. **18**. 58. März.) BODLÄNDER.

W. F. Keating Stock, *Die Stock'sche Methode zur schnellen Bestimmung von Stickstoff in organischen Körpern. Entgegnung an W. P. Skertchly.* Der Vf. hat das Material in welchen SKERTCHLY (**92**. II. 993) nach des Vfs. Methode (**92**. II. 182. 546) arbeitend zu wenig Stickstoff gefunden hatte, nochmals untersucht und befriedigende Übereinstimmung mit dem nach KJELDAHL gefundenen Stickstoff erhalten. SKERTCHLY's abweichende Resultate führt der Vf. darauf zurück, dafs SKERTCHLY das Material nicht genügend fein gepulvert hatte, dafs er zu viel davon anwandte und ein ungenügend reines Mangansuperoxyd für die Oxydation benutzt hatte. (Anl. **18**. 58—63. März.) BODLÄNDER.

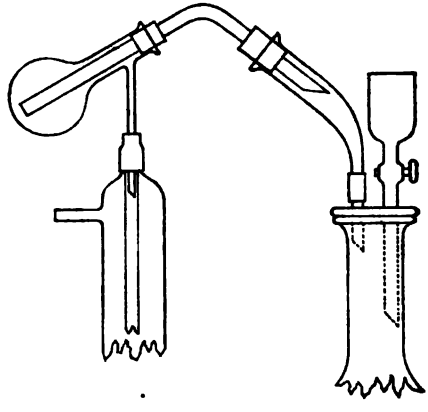


Fig. 67.

L. L. de Koninck, *Zum Nachweis des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens.* NESSLER'sches Reagens giebt in alkoh. Lagg., welche NH_3 enthalten, weder einen gelbbraunen Nd., noch eine Färbung. Diese Thatsache ist dann zu berücksichtigen, wenn man einer Fl., aus der man NH_3 abdestillieren will, A. zusetzt. Die BOHLIG'sche NH_3-Reaktion mit $HgCl_2$ wird durch A. nicht gestört. (ZA. **32**. 188. Lüttich.) HEFELMANN.

E. D. Campbell, *Notiz über die störende Einwirkung des Arsens bei der Phosphorbestimmung in Eisenerzen.* Der Phosphor wurde durch Wägung des Molybdatniederschlages bestimmt. Den Proben war Kaliumarseniat zugefügt worden, und es sollte geprüft werden, ob bei Entfernung des Arsens durch Erhitzen mit Oxalsäure in salzsaurer Lsg. andere Resultate erhalten werden, als ohne Entfernung des Arsens. Die Zahlen ergeben, dafs in einigen Fällen erhebliche Fehler in der Phosphorbestimmung hervorgerufen werden, wenn das Arsen nicht entfernt wird. (JACh. **7**. 2—3. Januar.) BODLÄNDER.

A. Campbell Stark, *Über einige neu vorgeschlagene Reaktionen: Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd.* CRISMER hat als Reagens auf H_2O_2 eine Lsg. von Ammoniummolybdat mit Citronensäure empfohlen, welche sich bei Ggw. von H_2O_2 gelb färbt (**91**. II. 337). Diese Rk. besitzt aber keine Vorteile vor den bereits bekannten. Mit CrO_3 tritt die H_2O_2-Rk. schon ein bei 0,226 mg, eine Menge, welche durch das CRISMER'sche Reagens nicht mehr angezeigt wird. Die CrO_3-Färbung ruft man am besten in folgender Weise hervor: Auf die Oberfläche der auf H_2O_2 zu prüfenden Fl. schichtet man Ä., wenige Tropfen einer 10%igen CrO_3-Lsg., und schüttelt vorsichtig; es tritt dann die blaue Farbe im Ä. auf. H_2O_2 trifft man im käuflichen Paraldehyd an. (PTr. **52**. Nr. 1185. 757. 11/3.) PROSKAUER.

E. W. Hilgard, *Zur Bestimmung des Kaliums.* Der Wägung des K_2PtCl_6 auf gewogenem Filter oder im GOOCH'schen Tiegel zieht Vf. die Wägung des reduzierten Pt vor. Zu diesem Zwecke dient ein kleiner Pt-Tiegel, dessen Innenseite ca. zur Hälfte, vom Boden aus, mit einer Schicht von Pt-Schwamm überzogen ist, den man

durch vorsichtige Zers., einiger dg K_2PtCl_6 hergestellt. Der Pt-Schwamm befördert die Zers. des K_2PtCl_6 so sehr, daſs diese bei aufgelegtem Deckel bei relativ niedriger Temperatur rasch und ruhig verläuft. Nach Beendigung derselben erhitzt man anhaltend stark, um den Pt-Schwamm so kompakt zu erhalten, daſs beim späteren Auswaschen durch Dekantieren nichts davon an die Oberfläche steigt. Beim letzten Glühen verdampft der gröſste Teil des KCl. Nach dem Erkalten giebt man zwei Tropfen konz. HCl zu; tritt die geringste Gelbfärbung auf, so raucht man die Säure ab u. glüht wieder, wobei man etwas Oxalsäure zusetzen kann. Meistens rührt die Gelbfärbung indes nur von einer Spur $FeCl_3$ her u. bleibt beim Glühen noch HCl-Zusatz. Man wäscht dann durch wiederholtes Dekantieren bei einseitigem Erwärmen des Tiegels bis zur Kochhitze aus, glüht und wägt. — Das Pt wird derart völlig von etwa mitgefällten Erdsalzen, NaCl etc. gereinigt. Das zuerst abgegossene Waschwasser enthält meistens Spuren von Erden und fast ausnahmslos etwas NaCl. Korrektion der Filterasche ist unstatthaft, da dieselbe gel. wird. — Den nicht anhaftenden Teil des Pt-Schwammes entfernt man nach jeder Operation; im übrigen arbeitet der Tiegel um so besser, je länger er in Gebrauch ist. (ZA. **32**. 184—85. Berkeley in Californien.) HEFELMANN.

A. F. Holleman, *Methode der Bestimmung des Kalkgehaltes in Thomasphosphatmehl und in anderen Phosphaten.* Bisher sind zwei Methoden bekannt, um in Produkten, welche Phosphors., Eisen, Mangan, Aluminium enthalten, Kalk auf eine einfache Weise zu bestimmen. Entweder behandelt man nach CLASSEN die beinahe zur Trockne verdampfte, saure Auflg. des Phosphats mit einem Übermaſs konzentrierter Kaliumoxalatlsg., wobei nur Kalk fällt, während die übrigen Basen lösliche Doppelsalze bilden. Oder man fällt den Kalk aus der sauren Lsg. durch Schwefelsäure und viel starken Alkohol. Beide Methoden geben gute Resultate, wenn neben Kalk nur wenige Prozente anderer Metalle vorhanden sind, versagen aber, wenn, wie in der Thomasschlacke, bis 10% Eisen u. noch Mg, Al u. Mn zugegen sind. Auch durch wiederholte Anwendung einer dieser Methoden kommt man nicht zum Ziele, wohl aber, wenn man beide kombiniert, in der Weise, daſs man zuerst nach CLASSEN fällt, den ausgewaschenen Nd. wieder in Salzs. auflöst und nach JONES als Calciumsulfat fällt, mit A. auswäscht, bis mit Methylorange keine saure Rk. mehr angezeigt wird, u. bis zum konstanten Gewicht trocknet. (Maa. **18**. 1—4. 7/10. 92. Groningen.) MUHLERT.

R. Fresenius, *Über die Trennung des Strontians vom Kalk.* Diese Arbeit schlieſst sich an die kritischen Unterss. Vfs. über die Trennung des Baryts vom Strontian und vom Kalk an (vgl. **90**. I. 1012; **90**. II. 605; **91**. I. 253; **92**. I. 241).

I. Trennung, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Nitrate des Strontians und Kalks zu Alkohol, bezw. Ätheralkohol beruht. FR. STROMEYER benutzte schon 1813 die Thatsache, daſs sich in absol. A. wasserfreies $Ca(NO_3)_2$ sehr leicht, wasserfreies $Sr(NO_3)_2$ dagegen sehr wenig l., zum Nachweis geringer Mengen von $SrCO_3$ im Aragonit und beschrieb ein Verf. zur quantitativen Trennung beider Basen. H. ROSE verbesserte STROMEYER's Verf. wesentlich dadurch, daſs er den absol. A. durch ein Gemisch gleicher Volume absol. A. und wasserfreien Ä. ersetzte, u. empfahl die Trennungsmethode besonders zur Trennung kleiner Mengen SrO von viel CaO. Nach ROSE-FINKENER braucht ein Teil wasserfreies $Sr(NO_3)_2$ 60 000 Teile Ä.-A. zur Lsg. Vf. vermittelte die Löslichkeit des wasserfreien $Sr(NO_3)_2$ bei 15° zu 1 : 83044; nicht vollkommen wasserfreies $Sr(NO_3)_2$ löste sich schon in 17 925 Teilen absol. Ä.-A. 1 Teil wasserfreies $Ca(NO_3)_2$ l. sich schon in 1,87 Teilen absol. Ä.-A. — Kritische Verss. über die Genauigkeit des Verfs. bei wechselnden Verhältnissen beider Basen lehrten, daſs in den Sr-Ndd. stets eine Spur Ca und in den Ca-Ndd. stets eine Spur Sr vorhanden war.

Ausführung der Trennung, vom Vf. modifiziert. Die Carbonate (je 0,5 g) wurden in Nitrate übergeführt, deren Lsg. in einer kleinen Porzellanschale eingedampft und der Rückstand im Trockenschrank andauernd bei 130° getrocknet. Die Nitrate wurden fein zerrieben u. fünfmal mit je 5 ccm absol. Ä.-A. unter raschem Zusammenreiben behandelt. Die erhaltenen Lsgg. goſs man in ein Kölbchen ab, der in dem Schälchen verbliebene Rückstand aber wurde nach dem Verdunsten des anhaftenden Ä.-A. in W. gel., die Lsg. eingedampft, der Rückstand wieder bei 130° getrocknet, zerrieben, so vollständig als möglich in das die Ä.-A.-Lsg. enthaltende Kölbchen gebracht und das Schälchen dreimal mit je 5 ccm Ä.-A. nachgespült. Das Kölbchen blieb unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen. Dann wurde die $Ca(NO_3)_2$-Lsg. von dem ungel. $Sr(NO_3)_2$ durch ein kleines Filter abfiltriert und letzteres im wesentlichen durch Dekantation wiederholt mit je 5 ccm (im ganzen mit 60 ccm) Ä.-A. ausgewaschen. — Aus der äth.-alkoh. $Ca(NO_3)_2$-Lsg. fällte man Ca mit H_2SO_4, das im Kölbchen, auf dem Filter und im Schälchen befindliche $Sr(NO_3)_2$ aber löste man in W. u. fällte es ebenfalls unter Alkoholzusatz mit H_2SO_4. — Es wurden 0,0007 g SrO zu viel und 0,001 58 g CaO zu wenig gefunden. Die verbesserte Methode von Stromeyer-Rose liefert also befriedigende Resultate und erwies sich als die einzig brauchbare zur wirklichen Trennung von SrO und CaO.

2. Trennung, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Sulfate zu schwefelsaurem Ammon beruht. In einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ (1 : 4) soll nach H. Rose $SrSO_4$ unl., $CaSO_4$ aber ziemlich ll. sein. Oersten erhielt nach dem Rose'schen Verf. nur annähernde Resultate, und zwar stets zu wenig SrO. — Nach Verss. Vfs. l. sich 1 Tl. $SrSO_4$ in 16 949 Tln. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. (1 : 4). Die Trennung der Basen war eine unvollständige.

3. Trennung, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxalate zu schwefelsaurem Kali beruht, nach E. Fleischer. Dem Verf. liegt die Annahme zu Grunde, daſs Ca-Oxalat bei Einw. sd. konz. K_2SO_4-Lsg. unverändert bleibt, Sr-Oxalat aber bei gleicher Behandlung K-Oxalat liefert, das in Lsg. geht, und $SrSO_4$, das in konz. K_2SO_4-Lsg. unl. ist. Aus der Bestimmung der Oxalsäure im Rückstand soll man CaO, aus der in Lsg. aber SrO bestimmen können. Bei einem Vorversuch wurde zu viel Oxalsäure im Filtrat und zu wenig im Rückstand gefunden, bei einem zweiten Vers. war das umgekehrte der Fall. Kocht man die Oxalate mit K_2SO_4-Lsg. nicht lange genug, bis alles Sr-Oxalat in $SrSO_4$ übergeführt ist, so erhält man zu viel CaO u. zu wenig SrO, führt man dagegen durch längeres Sd. alles Sr-Oxalat in $SrSO_4$ über, so findet man stets zu viel SrO. — Zufällig können sich beide Fehlerquellen ausgleichen, immer aber wird nur ein scheinbar richtiges Resultat erlangt.

4. Trennung, welche auf der gleichzeitigen Einw. von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon u. auf der Scheidung des oxalsauren Kalkes von schwefelsaurem Strontian durch Salzsäure beruht, nach D. Sidersky. Das Verf. beruht auf der Annahme, daſs sich auf Zusatz eines Gemisches von $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4-Oxalat zu einer neutralen Lsg. von CaO und SrO alles CaO als Oxalat und alles SrO als $SrSO_4$ ausscheidet, und daſs sich diese Salze durch Behandeln mit HCl trennen lassen. Sidersky erhielt etwas zu wenig SrO und etwas zu viel CaO, jedoch im ganzen befriedigende Resultate. J. Bogomoletz fand, daſs es von den relativen Mengen der gleichzeitig wirkenden Salze u. von der Temperatur abhänge, ob sich allein $SrSO_4$ oder ein Gemenge von $SrSO_4$ mit Sr-Oxalat abscheide; in der Kochhitze erhielt er nur $SrSO_4$. A. Russmann fand die Angaben Sidersky's bei Anwendung reiner Chloride bestätigt. Vf. erhielt bei der Fällung neutraler $SrCl_2$-Lsg. mit der in einigem Überschuſs zugesetzten Sidersky'schen Mischung in Siedehitze einen Ca-Oxalat-haltigen Nd., reines $SrSO_4$ wurde in

keinem Falle erhalten. Das zweite Verf. SIDERSKY's (Zusatz von etwas HCl vor Zugabe der Mischung) schliefst die Gefahr in sich, dafs sich mit $SrSO_4$ etwas $CaSO_4$ ausscheidet, während auf der anderen Seite in der salzsauren Fl. etwas $SrSO_4$ l., das als CaO gefällt und gewogen wird. Die Verss. Vfs. bestätigten diese Erwägungen vollkommen, u. lieferten den Beweis, dafs man nach SIDERSKY wie nach E. FLEISCHER nur scheinbar richtige Resultate erhalten kann infolge der Ausgleichung zweier entgegengesetzter Fehler. — Die von H. ROSE verbesserte Methode FRIEDR. STROMEYER's bleibt somit die allein zuverlässige Methode zur Trennung von SrO und CaO. (ZA. **32**. 189—203. Wiesbaden. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

H. Bernträger, *Einfache Trennung des Eisens von der Thonerde.* Folgendes Verf. wird als ziemlich sicher und einfach empfohlen: Man fällt zunächst Al u. Fe als Hydroxyde gemeinschaftlich aus, glüht und wägt beide zusammen. Alsdann l. man sie wieder in HCl, neutralisiert mit KOH-Lsg. fast vollständig und fällt beide Oxyde mit neutraler flüssiger Kaliseife von A. KEYSSER in Hannover oder A. GUDE in Leipzig aus. Die Fällung mufs h. geschehen, und ein Überschufs an Seife ist zu vermeiden, da sonst die Oleate wieder gel. werden. Man filtriert durch ein mit h. W. benetztes Filter, wäscht den Nd. mit h. W. aus, trocknet das Filter etwas über $CaCl_2$ und behandelt dann die gelatinöse M. mit h. Petroleum, bis dieses farblos abläuft, somit alles Fe-Oleat gel. ist. Man verbrennt das Filter u. wägt die zurückbleibende, sehr poröse Al_2O_3. Zur Kontrolle entzündet man die Petroleumlsg. in einer Pt-Schale, verascht das Oleat und wägt das Fe_2O_3. — Auch die Trennung des Eisenoxyduls von Thonerde soll nach obigem Verf. gelingen, da auch das Fe^{II}-Oleat in Petroleum ll. ist. Petroleum soll nur minimale Spuren Al-Oleat lösen. — Das Verf. soll sehr genaue Resultate liefern. Leider fehlen Beleganalysen. (ZA. **32**. 187. Cölln a. Elbe.) HEFELMANN.

A. Campbell Stark, *Notiz über den Cassiuspurpur, Nachweis von Gold.* Um schnell Gegenstände (die Oberfläche von Schmuckgegenständen, Münzen u. dgl.) auf die Ggw. von Gold zu untersuchen, reibt man von der Oberfläche Partikelchen mit feinem Sandpapier ab, bringt einen Teil dieses Papieres mit Königswasser in Lsg., dampft zur Trockne, l. in W. ($^1/_2$ Reagierglas voll), kocht die Lsg. auf und läfst sie stehen. In 2—3 Minuten entsteht bei Ggw. von Gold die charakteristische Purpurfärbung oder ein Nd. Durch die Einw. der S. auf das Papier bildet sich nämlich Oxalsäure, und diese veranlafst die Reduktion des Goldes; die Rk. ist sehr empfindlich. (PTr. **52**. Nr. 1185. 757. 11/3.) PROSKAUER.

F. C. Knight, *Mafsanalytische Methode zur Bestimmung von Blei.* (ChN. **67**. 128—29. und 137—39. — C. **93**. I. 666.) BODLÄNDER.

Léo Vignon, *Bestimmung des Quecksilbers in verdünnten Sublimatlösungen.* Enthalten die Lsgg. noch Tausendstel Hg, so läfst sich die Bestimmung noch bequem gewichtsanalytisch durch Wägung als HgS auf einem gewogenen Filter ausführen. Handelt es sich um Lsgg., bei denen der Gehalt nur Zehntausendstel beträgt, so kann man sich eines kolorimetrischen Verfahrens bedienen, indem man die Färbung, die die fraglichen Lsgg. mit H_2S annehmen, mit den Färbungen bekannter, verd. Lsgg. durch H_2S vergleicht. (Cr. **116**. 584—86. [13/3.*].) SACHSSE.

O. Schobert, *Zur Prüfung der Citronensäure.* PUSCH hatte die Ansicht vertreten, dafs selbst minimale, dem Nachweis durch die Probe der Pharm. Germ. III. sich entziehende Spuren von Pb in der Citronensäure noch einen schädlichen Einfluſs auf den menschlichen Organismus haben können, u. eine angeblich verschärfte Probe vorgeschlagen, die Vf. angefochten hatte. Vf. betonte damals, dafs die meisten im Handel befindlichen, auch die als rein u. sehr bezeichneten Sorten von Citronensäuren noch Spuren von Pb enthielten, dafs aber diejenigen Säuren, welche die

Probe der Pharm. Germ. III. aushielten, als hinlänglich rein und für die Gesundheit als völlig unbedenklich gelten müfsten, da sich genannter Probe nur ganz entfernte Spuren von Pb entzögen. PUSCH dagegen kam bei Gelegenheit einer Bleiepidemie zu der Überzeugung, dafs Pb, selbst in minimalen Dosen genossen, ein viel gefährlicheres Gift sei, als das in gleich kleinen Gaben genommene As, und dafs daher eine absolut bleifreie Citronensäure für therapeutische und Genufszwecke zu fordern sei. In dem von PUSCH angegebenen Verf. kann Vf. auch heute noch weder eine Verbesserung, noch eine Verschärfung der Pb-Probe der Pharm. Germ. III. erblicken. Wollte man diese Probe verschärfen, so dürfte man künftig in etwa 20%ig. Lsg. noch keine Veränderung mit H_2S gestatten. Da Vf. in Übereinstimmung mit GEHE die *Ammoniakflüssigkeit* des Handels stets bleihaltig fand, wenn diese unverd. mit H_2S geprüft wurde, so verwendet Vf. zum Abstumpfen der Citronensäure Na_2CO_3, das leicht bleifrei zu bekommen ist. Von sechs vom Vf. untersuchten Sorten Acid. citricum puriss., die zum Teil als absol. bleifrei bezeichnet waren, hielten nur zwei die Probe aus, wenn 10 ccm 10%ig. wss. Lsg. mit Na_2CO_3 bis zur schwach sauren Rk. abgestumpft u. mit H_2S behandelt wurden, keine der sechs Säuren zeigte keine Veränderung, wenn 10 ccm 30%ig. wss. Lsg. zur Probe benutzt wurden. Da Citronensäure in weit geringeren Mengen genossen wird, als z. B. Pb-haltiges Leitungswasser, so hält Vf. die von PUSCH bei einer Bleiepidemie gemachten Erfahrungen für nicht beweisend in bezug auf diejenigen Citronensäuresorten, die den Anforderungen der Pharm. Germ. III. völlig genügen. (PZtg. **38**. 165—66.) HEFELMANN.

A. E. Garrod, *Vorkommen und Entdeckung von Hämatoporphyrin im Harne.* Zum Nachweise des Hämatoporphyrins benutzte Vf. entweder das von SALKOWSKI beschriebene Verfahren der Fällung mit alkal. Chlorbariumlsg., oder der Harn, 150 bis 350 ccm, wurde mit Natronlauge stark alkalisiert, der entstandene Phosphatniederschlag mit W. gut ausgewaschen, dann mit durch H_2SO_4 angesäuertem A. übergossen, der Auszug mit W. und Chlf. geschüttelt, das verunreinigende Farbstoffe aufnimmt. Vf. bemerkt indessen, dafs das Verfahren manchmal aus unbekannten Gründen versagt. Die Lsgg. des Hämatoporphyrins hatten die charakteristische, rote Farbe, das Verhalten zu Chlf. war, entsprechend den Angaben von SALKOWSKI, wechselnd, in krystallinischer Form konnte es aus dem Harne nicht erhalten werden. Die Absorptionsstreifen stimmten mit denen des Hämatoporphyrins aus dem Blute überein. Gewöhnlich, aber nicht immer, wurden Spuren von Hämatoporphyrin im normalen Harne gefunden, und zwar immer auf dem vom Vf. angegebenen Wege, während das Verfahren der Barytfällung u. Bleifällung regelmäfsig versagte. Ebenso wie im Harne Gesunder fand sich Hämatoporphyrin auch im Harne der meisten untersuchten Kranken, die an den verschiedensten Affektionen litten. Der Gehalt daran stand in keiner direkten Beziehung zu der Schwere des Falles, der Höhe des Fiebers oder der lokalen Affektion. In Fällen von hochgradiger Anämie fand sich kein besonders hoher Gehalt an Hämatoporphyrin, dagegen war er hoch in einigen Fällen von Leberaffektion, am höchsten bei einem Manne, der an allgemeiner Anasarka litt. (Cm. 1893. 195—96. 18/3.) SACHSSE.

A. Campbell Stark, *Über den Nachweis von Weinsäure in Citronensäure.* Der Nachweis von Weinsäure in Citronensäure nach CRISMER (**91**. II. 507) durch Erhitzen der verdächtigen Substanz mit Ammoniummolybdat und Wasserstoffsuperoxyd leidet an folgenden Nachteilen: Die blaue Farbe wird einmal oft schon entwickelt unmittelbar nach dem Hinzufügen der Molybdänlsg; ferner liefert reine Citronens. mit diesen Substanzen erhitzt, nach einiger Zeit ebenfalls Blaufärbung. Man erhält sicherere Resultate, wenn man zu 1 g der zu prüfenden Citronens. 1 ccm einer 10%igen Lsg. von Ammoniummolybdat hinzusetzt. Hat sich eine Bläuung entwickelt, so erwärme man, bis die Lsg. farblos geworden ist. Nach dem Erkalten füge man 5 ccm einer (25%igen)

Lsg. von H_2O_2 hinzu, wobei eine intensive Gelbfärbung eintritt. Wird die Mischung nunmehr im Wasserbade 5 Min. lang erwärmt, so tritt die charakterist. Farbe ein, sobald Weinsäure anwesend ist. Man soll immer einen Parallelversuch mit ganz reiner Citronensäure anstellen, bei welcher die zuerst sich zeigende gelbe Farbe bestehen bleiben muſs. Vf. fand nach diesem Verf. selbst noch 0,1% Weinsäure auf. (PTr. **52**. Nr. 1185. 757—58. 11/3.) PROSKAUER.

H. Kux, *Gasvolumetrische Bestimmung organischer Säuren und der Jodsäure.* Die gasvolumetrischen Methoden von A. BAUMANN (**91**. I. 761. 1001; II. 216. 497. 226; **92**. I. 455. 603) erlauben, ohne Wage und $Na_2S_2O_3$ freies und gebundenes J und den Titer von Säuren ohne titrierte Fll. rasch und sicher zu bestimmen. Die freien Mineralsäuren, welche aus KJ- und KJO_3-Lsg. das J rasch und vollkommen abscheiden, lassen sich sofort bestimmen, die schwächeren organischen Säuren dagegen bedürfen mehr oder weniger langer Zeit, um das J vollkommen abzuscheiden. Unter genauer Einhaltung der vom Vf. angegebenen Versuchsbedingungen erlangt man auch bei organischen Säuren zutreffende Resultate. Vf. tritt der absprechenden Kritik des gasvolumetrischen Verfahren durch L. MARCHLEWSKI (**91**. II. 496) daher energisch entgegen. — Als Apparat diente auch dem Vf. das von P. WAGNER modifizierte KNOP'sche Azotometer (**91**. I. 761) mit geringen Abänderungen. — Für organische Säuren kommen als Reagenzien in betracht: 1. Absolut säurefreies *KJ*. — 2. Absolut säurefreies KJO_3. Bei einer Entw. bis zu 50 ccm Gas genügen 2 g KJ und 0,2 g KJO_3, bei 50—100 ccm Gas nimmt man die doppelten Mengen. — 3. H_2O_2. Man gebraucht eine 2—3%ig. Lsg., wovon man bei einer Entw. von 50 ccm 3, bezw. 2 ccm anwendet. — 4. *KOH*. 1 Teil KOH und 1 Teil W. Von dieser Lauge braucht man bis zu 50 ccm Gas-Entw. 4 ccm. Nach TÖPFER muſs die Menge KOH-Lsg. in minimo das Doppelte der theoretischen Menge betragen und darf den theoretischen Wert nicht um das Zehnfache übersteigen, da sonst in beiden Fällen zu hohe Resultate erlangt werden. — Das verwendete W. muſs ausgekocht sein, da bereits Spuren von CO_2 aus KJ und KJO_3 Jod ausscheiden. — Zur Untersuchung wurden im allgemeinen Lsgg. der organischen Säuren in W. benutzt, und zwar $^1/_5$ normale. Alle Lsgg. wurden zuerst mit ca. $^1/_{10}$-Normal-Barytwasser titriert. Bei einigen Säuren kann man direkt nach dem Vermischen mit KJ-KJO_3-Lsg. zur Entw. schreiten, bei anderen muſs die Mischung in der Kälte mehrere Stunden lang oder in der Wärme (bei 70—80°) bis zu $^1/_2$ Stde. stehen, bei Ameisensäure endlich durfte die Mischung nur $^1/_2$ Stde. in der Kälte stehen. So wird es nötig, daſs Vf. für jede einzelne Säure eine genaue Arbeitsvorschrift anführt, die der Analytiker auf das peinlichste einhalten muſs, um nur ebenso genaue Resultate wie beim Titrieren zu erhalten. Während man durch Titrieren mit Normallaugen in wenigen Minuten das Resultat erhält, muſs man bei den beschriebenen gasvolumetrischen Verff. oft stundenlang warten. Dadurch wird Schnelligkeit u. Bequemlichkeit des Verfs. für die Praxis illusorisch.

Bei der Essigsäure und den wichtigeren anderen organ. Säuren hat Vf. Tabellen ausgerechnet, die es ermöglichen, durch eine einzige Multiplikation des entw. Sauerstoffvolums das entsprechende Gew. der Säure in Milligrammen zu erhalten. — Genauer untersucht sind folgende Säuren, saure Fll. u. Salze: Ameisensäure, Ameisenspiritus, Essigsäure, Essig, Propionsäure, Buttersäure, saures K-Oxalat, Milchsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Weinstein, Citronensäure.

Zur Bestimmung der HJO_3 in KJO_3 l. Vf. 3,1856 g reinstes, trockenes KJO_3 in 1 l W., so daſs 1 ccm der Lsg. 1 ccm O entspricht. Zu der Jodatlsg. setzt man KJ und dann HCl oder H_2SO_4 in geringem Überschuſs. Die Reaktion verläuft wie folgt:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6J + 6KCl + 3H_2O.$$

Das ausgeschiedene J bleibt in dem überschüssigen KJ gel. und kann dann gasvolumetrisch bestimmt werden.

Die Methode der gasvolumetrischen Bestimmung organischer Säuren ist nach der Ansicht Vfs. ebenso genau, wie die titrimetrische, und übertrifft diese noch an Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung. (ZA. **32**. 129—63. München. Lab. von A. Baumann.) Hefelmann.

Carl Wulff, *Nachweis der Harnsäure in den Organen.* Nachdem Kossel gezeigt hat, dafs die Nucleïnbasen aus dem Nucleïn entstehen, lag der Gedanke nahe, dafs auch die Harnsäure auf gleiche Weise gebildet werde. Horbaczewski (**91**. II. 552) glaubt nun, durch Digestion von Milzpulpa mit Blut wirklich Harnsäure erhalten und den Beweis für die Bildung der Harnsäure aus dem Nucleïn erbracht zu haben. Indes kann man doch die Frage aufwerfen, ob das von Horbaczewski erhaltene Produkt wirklich Harnsäure gewesen sei, und Vf. versucht, vom chemischen Standpunkte aus den Wahrscheinlichkeitsbeweis zu erbringen, dafs bei Anwendung von Horbaczewski's Bestimmungsmethode aus den Geweben eine xanthinhaltige Harnsäure erhalten wird. Nach diesen Erörterungen des Vfs. mufs, zumal in Hinsicht auf die weitgehenden Schlufsfolgerungen, die sich aus den Resultaten der Horbaczewki'schen Versa. ergaben, der Beweis verlangt werden, dafs das nach dem eingeschlagenen Verfahren isolierte Produkt wirklich wesentlich aus Harnsäure bestand. In Anbetracht der nachgewiesenen grofsen Wahrscheinlichkeit, dafs nach der getroffenen Versuchsanordnung mit der Harnsäure zugleich Xanthin abgeschieden wird, bedarf es in jedem einzelnen Falle der Unters., ob das isolierte Produkt nur aus Harnsäure besteht, oder ob ein Gemenge von dieser mit Xanthin, oder endlich ob vorzugsweise Xanthin vorliegt, dem nur Spuren von Harnsäure beigemengt sind.

Eine Methode, die den Nachweis von Xanthin neben Harnsäure gestattet, gab es bisher nicht, und Vf. hat sich daher mit der Ausarbeitung einer solchen beschäftigt. Die Methode beruht auf dem verschiedenen Verhalten des Xanthins und der Harnsäure zu heifser, verd. Salpetersäure. Während das Xanthin sich gegen dieselbe beständig erweist, wird die Harnsäure hierdurch unter Bildung höherer Oxydationsprodd. leicht zerstört. Man erwärmt die Substanz in einem kleinen Becherglase unter häufigem Umschütteln im Wasserbade mit verd. Salpetersäure, die auf 100 Teile H_2O 5 Teile HNO_3, D. 1,4, enthält. Die Ggw. von Harnsäure macht sich alsbald durch die Entwicklung von Gasblasen bemerkbar. Hat diese aufgehört, zum Zeichen, dafs die Zerstörung der Harnsäure beendet ist, so kocht man kurze Zeit auf. Sind gröfsere Mengen von Xanthin vorhanden, so bleibt infolge der geringeren Löslichkeit desselben in stark verd. Salpetersäure ein Teil ungelöst, so dafs sich schon hierdurch die Ggw. von Xanthin zu erkennen giebt. Ist die Menge des Xanthins aber gering, so tritt klare Lsg. ein. Man macht alsdann die Mischung ammoniakalisch, wobei zuweilen eine von Oxydationsprodukten der Harnsäure herrührende Rotfärbung eintritt, die aber allmählich, schneller beim Erwärmen unter weiterer Zugabe von Ammoniak wieder verschwindet. Setzt man nun schwach ammoniakalische Silberlsg. zu, so macht sich die Ggw. von Xanthin an der flockenartigen, voluminösen Ausscheidung von Xanthinsilber bemerkbar. Da diese Verb. in Ammoniak nicht ganz unl. ist, so vermeide man einen unnötigen Überschufs, ein geringer Überschufs von NH_3 ist notwendig, um nicht etwas durch vorhandene HCl eine Trübung zu erhalten.

Sind nur äufserst geringere Mengen von Xanthin vorhanden, so erfolgt wegen der geringen Löslichkeit des Xanthinsilbers in Ammoniak die Abscheidung des Nds. erst nach einiger Zeit oder gar nicht. In diesem Falle ist es notwendig, das Ammoniak durch Salpetersäure nahezu vollständig abzustumpfen oder sogar zu neutralisieren. Eine ausfallende, geringe Menge von Chlorsilber wird sich nach einiger Zeit fest zu Boden setzen, und man wird dann den gleichzeitig erfolgenden oder nach kurzer Zeit

eintretenden, voluminösen Nd. unschwer als aus Xanthinsilber bestehend erkennen. Zweckmäfsig wendet man auf 0,1 g des Untersuchungsprodukts 10 g der verd. HNO_3 an. Der Vers. zeigte, dafs man das Xanthin noch deutlich nachweisen kann, wenn es 0,5% des Gemenges ausmacht. Das Xanthinsilber kann man trocknen und aus seiner Formel $C_5H_4N_4O_2.Ag_2O$ das Xanthin berechnen.

Sind gröfsere Mengen von Xanthin vorhanden, so macht man nach Behandlung mit Salpetersäure in der oben angegebenen Weise schwach ammoniakalisch u. erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Xanthin geht hierbei gewöhnlich nur zum geringen Teile in Lsg. Man säuert nun mit Essigsäure an und fügt der Mischung das gleiche Volum A. zu. Nach Verlauf von 12 Stunden hat sich das Xanthin bis auf geringe Mengen, welche gelöst bleiben, abgeschieden, während die Oxydationsprodukte der Harnsäure, Ammoniumnitrat und -acetat, in Lsg. bleiben. Man trocknet den Nd. auf einem gewogenen Filter bei 110°. Die Resultate sind hinreichend genau, wenn auch trotz des Zusatzes von A. einige Milligramme Xanthin gelöst bleiben. (Z. **17**. 634—43. 23/3. Berlin. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Heinrich Brunner u. **Heinrich Leins**, *Zur quantitativen Trennung von Theobromin und Caffeïn.* Die Verff. zur Trennung von Caffeïn und Theobromin gründen sich auf die Unlöslichkeit des Theobromins in PAe. (P. SÜSS, S. 322) und in Bzl. (R. CHODAT u. PH. CUIT, **88**. 1070). SÜSS zieht die betr. Droge erst mit PAe. aus, wodurch Caffeïn und Fett gel. werden, und darauf mit Chlf., um das Theobromin zu erhalten. Vff. fanden nun, dafs das auf diese Weise erhaltene Theobromin nicht rein ist, da es ammoniakal. Ag-Lsg. reduziert, während reines Theobromin ein weifses Ag-Salz: $C_7H_7AgN_4O_2$, liefert. Wenn reine Alkaloide vorliegen, kann man Theobromin aus einem Gemische mit Caffeïn quantitativ als Theobrominsilber abscheiden: man l. das Gemisch (etwa 0,2 und 0,5 g) in 200 ccm W., versetzt mit 5 ccm NH_3-Fl. und kocht nach Zusatz von 0,6 g $AgNO_3$ bis zum Verjagen des NH_3, läfst den Nd. absitzen, filtriert denselben noch warm bei 30° ab, wäscht mit W. von 30° aus und trocknet bei 110°. — SÜSS, und ebenso wenig die Vff., erhielt bei dem nach seinem Verf. isolierten Alkaloidgemisch aus Rohdrogen nach der von ihm bereits versuchten Theobrominsilbermethode keine brauchbaren Zahlen. (SchwW. **31**. 85—87. [März.] Lausanne. Chem. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

Arminius Bau, *Über die Verwendung der Hefe zur quantitativen Bestimmung gärfähiger Substanzen.* Wenn man zur Unters. eines Gemisches verschiedener Zuckerarten, namentlich von Bierwürze sich der Vergärung durch Reinkulturen bestimmter Hefesorten bedient, ist es äufserst wichtig, den Zeitpunkt der vollständigen Vergärung zu erkennen. Merkmale hierfür sind vollständige Klärung des Bieres, Aufhören jeder äufseren Gärungserscheinung, Ausbleiben eines Gewichtsverlustes nach 24stündigem Stehen, Ausbleiben von Schaum oder CO_2-Entwicklung beim Umschwenken. Ferner darf nach dem Auffüllen mit dest. W. und Schütteln kein Druck in der Flasche wahrnehmbar sein. Bei Anwendung von S. cerevisiae tritt bei vollständiger Vergärung Hautbildung ein. Am sichersten ist es, einen Teil des Bieres zu sterilisieren, mit Nährsalzen, Pepton und der zur Analyse verwendeten Hefe zu versetzen u. von neuem 3 Tage bei 25° stehen zu lassen. Wenn dann keine Gärung eintritt, ist man sicher, dafs das Bier vollständig vergoren war. (ChZ. **17**. 392—93. 22/3.) BODL.

Leo Liebermann und **S. Székely**, *Neue Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* Die Methoden der Milchfettbestimmung, welche mit Ä. arbeiten, liefern nach Ansicht der Vff. sämtlich deshalb keine völlig genauen Resultate, weil Ä. aufser dem Milchfett noch andere Stoffe aufnimmt. Bei Anwendung von PAe. wird dieser Fehler vermieden. Vff. bestimmten das Milchfett nach ADAMS und reinigten das eigens für diesen Zweck präparierte Papier derart, dafs sie dasselbe behufs leichterer Entfernung der Harzsäuren mit saurem Na-Phosphat imprägnierten

und mit Ä. auszogen. Es wurden 3,60% Fett gefunden. Wurde das Fett neuerlich im Ä. gel., so blieb ein unl. Rückstand. Es wurden nun nur 3,35% Fett erhalten. Die aräometrische Methode von SOXHLET ergab: 3,69%, die HOPPE-SEYLER'sche Methode 3,85% Fett. Das Milchfett aus der Ä.-Extraktion sah stets gelblich aus, das der PAe.-Extraktion war rein weiſs gefärbt und völlig l. in den Lösungsmitteln der Fette. — Je 12 Proben Milch wurden darauf nach ADAMS' Verf. einmal mit Ä., das andere Mal mit PAe. extrahiert. Die nach beiden Verff. erhaltenen Werte für Milchfett differierten um 0,05—0,48%, im Mittel um 0,2—0,3%. Endlich wurden noch zum Vergleich herangezogen die Verff. von ADAMS mit Ä., das alte Verfahren LIEBERMANN's (dessen geringer Wert längst feststeht. D. Ref.), das LIEBERMANN-WOLFF'sche Verf. (das auch sehr unsichere Resultate liefert. D. Ref.) und das Verf. von ADAMS mit PAe. Die Werte nach den drei Ä.-Verff. stimmten unter sich nicht überein und ergaben erheblich mehr Fett, als das Verf. von ADAMS mit PAe.

Neue Methode. 50 ccm Milch von Zimmertemperatur werden in einem ca. 25 cm hohen Glascylinder von 4,5 cm lichter Weite gebracht, dazu 5 ccm KOH-Lsg. (D. 1,27) gefügt und mit aufgesetztem, gut schlieſsendem Korkstöpsel gut durchgeschüttelt. Zu diesem Gemisch giebt man dann 50 ccm eines leichten PAe. vom D. 0,663 und K. 60°, der auf dem Wasserbade ohne Rückstand verdampft. Hierauf wird mit aufgesetztem Korkstöpsel wieder tüchtig durchgeschüttelt. Es bildet sich eine Emulsion. Zu dieser giebt man 50 ccm 95,8—96%ig. A. u. schüttelt wieder gut durch. Nach längstens 4—5 Min. hat sich der PAe. oben völlig abgeschieden. Man schüttelt noch 3—4-mal, immer $^1/_4$ Minute lang, durch, wobei man jedesmal die Abscheidung des PAe. abwartet. — Von der PAe-Schicht pipettiert man 20 ccm in einen kleinen Kolben von 40—50 ccm Inhalt ab, dessen Hals >1 cm hoch und 1,5—2 cm weit ist. Man verdampft den PAe. auf einem mäſsig erwärmten Wasserbad und trocknet den Rückstand 1 Stunde lang bei 110—120°. Das Gewicht des Rückstandes mit 5 multipliziert, giebt den Fettgehalt in 100 ccm Milch. — Auch beim Arbeiten mit weniger Milch, 20 ccm, und 2 ccm KOH-Lsg. u. je 20 ccm PAe. und A. erhielten Vff. gleich gute Resultate bei einigen Verss. — Die Resultate des neuen Verf. weichen von dem ADAMS'schen Verf. mit PAe. (3-std. Extraktion) in positiver Richtung um 0,066%, in negativer Richtung um 0,037% im Mittel ab. (ZA. **32**. 168—73. [Dez. 1892.] Budapest. Lab. d. Kgl. Reichsanstalt.) HEFELMANN.

J. Pinette, *Eine Modifikation der Reichert-Meissl'schen Methode der Butterprüfung auf Margarine.* Bei der Verseifung der Butter durch konz. H_2SO_4, die von KREIS (S. 234) vorgeschlagen worden ist, tritt immer Entw. von SO_2 ein, und diese bewirkt, weil sie in das Destillat übergeht, bei der Titrierung falsche Resultate. Dieser Übelstand läſst sich leicht beheben, wenn man vor der Dest. zu der durch H_2SO_4 verseiften und mit W. verd. Fl. so lange *Permanganatlösung* zufügt, bis bleibende Rötung eintritt. Die SO_2 wird dadurch vollständig oxydiert und kann nicht in das Destillat übergehen. Die Methode ist einfacher als die REICHERT-MEISSL'sche und würde in Kombination mit dieser zur Erkennung geringer Margarinebeimengungen gute Dienste leisten, da die alte Methode hierbei geringere Zahlen liefert als die von KREIS angegebene. (ChZ. **17**. 395—96. 22/3.) BODLÄNDER.

Karl Micko, *Eine Modifikation der Kreis'schen Methode zur Butterprüfung.* Bei dem Verf. von KREIS (S. 234) erhielt Vf. wegen SO_2-Entw. stets zu hohe Zahlen (Ref. wies auf diesen Umstand schon hin, S. 234), wurde jedoch die frei werdende SO_2 durch $K_2Cr_2O_7$ oxydiert, so ergaben sich Werte, die mit denjenigen nach dem Verf. von MEISSL ziemlich gut übereinstimmten.

Ausführung: 5 g Butterfett werden im 300 ccm-Kolben geschmolzen und unter Abkühlung mit 10 ccm einer H_2SO_4 versetzt, die man durch Mischen von 97 g konz. H_2SO_4 und 3 g W. erhält. Man verteilt das Gemisch an den Kolbenwandungen u.

setzt sodann den Kolben in ein Wasserbad von 32—35°. Nach 15 Minuten nimmt man den Kolben heraus, setzt unter Kühlen 125 ccm W. nach und nach zu und darauf 4 ccm 4%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. Man schüttelt gut durch u. setzt nach 3—5 Min. so viel $FeSO_4$-Lsg. aus einer Bürette hinzu, bis die Tüpfelprobe mit $K_6Fe_2Cy_{12}$ einen kleinen Fe-Überschufs anzeigt. Man bringt nun das Gemisch auf 150 ccm u. dest. 110 ccm ab. (ZÖA. 1893. Nr. 4; ZNH. 7. 37—38.) HEFELMANN.

A. Könyöki, *Über Butterverfälschung durch Zusatz fremden Fettes.* Vf. berichtet über die von EMMERICH KOVÁCS angestellten Butterunterss. in Budapest. Als Grundlage für die Beurteilung der Reinheit der Butter dienten allein folgende nach der Methode von REICHERT-MEISSL erhaltenen Grenzzahlen: Reine Butter über 25; verdächtige Butter 25,5—26,0, verfälschte Butter unter 25,5%. (Das Irrige einer so willkürlichen Behandlung der Butterfrage ist einer Diskussion nicht mehr wert. D. Ref.) 28% der unters. Proben erwiesen sich, nach diesen Prinzipien beurteilt, als verfälscht, 12% als verdächtig. (ZNH. 7. 53—54. Budapest.) HEFELMANN.

F. Gantter, *Zur Jodadditionsmethode.* Bei dem v. HÜBL'schen Verf. läfst man zur Bestimmung der Jodabsorption der Fette bekanntlich eine alkohol. Jodlsg. bei Ggw. von $HgCl_2$ auf das in Chlf. gel. Fett einwirken. Die Grundlage dieser für diagnostische Zwecke so überaus wertvollen Methode ist die Annahme, dafs erstens eine Jodsubstitution ausgeschlossen ist, u. dafs zweitens aus den ungesättigten Fettsäuren Chlorjodadditionsprodukte entstehen, während anwesende gesättigte Fettsäuren dabei nicht verändert werden sollen. — Vf. untersuchte *den Einfluſs des Quecksilberchlorids auf die Jodaddition der Fette* und gelangte dabei zu sehr bemerkenswerten Resultaten. Um eine J-Lsg. von konstantem Titer zu erhalten, löste Vf. 10 g J in 1000 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoffes (Bezugsquelle: MÜLLER u. DUBOIS, Rheinau bei Mannheim). J wirkt auf CCl_4 absolut nicht ein, und letzterer dient zugleich als Lösungsmittel für das Fett anstatt des Chlf. bei dem Originalverfahren v. HÜBL's. Zur Darst. der $HgCl_2$-Lsg. wurden 5 g $HgCl_2$ in möglichst wenig absol. A. gel. und diese Lsg. mit CCl_4 auf 100 ccm gebracht, wurden dreimal je 100 mg Leinöl in 10 ccm CCl_4 gel. u. zu dieser Lsg. gesetzt:

a. 5 ccm J-Lsg. + 1 ccm = 50 mg $HgCl_2$
b. 5 ccm J-Lsg. + 5 ccm = 250 mg $HgCl_2$
c. 5 ccm J-Lsg. + 10 ccm = 500 mg $HgCl_2$,

so zeigte sich, dafs nach 5 Min. c. vollständig entfärbt, b. deutlich heller geworden u. a. augenscheinlich unverändert geblieben war; nach 10 Min. war auch b. entfärbt. — 100 mg Leinöl absorbierten nach Zusatz von:

100 mg J + 50 mg $HgCl_2$ . . . 83,5 mg J
150 mg J + 250 mg $HgCl_2$ . . . 141,0 mg J
150 mg J + 500 mg $HgCl_2$ . . . 148,0 mg J

Die Jodabsorption ist also abhängig von der Menge des gegenwärtigen $HgCl_2$. Wurden 600 mg J auf 100 mg Leinöl angewendet, so betrug die J-Absorption bei Ggw. von:

0 mg $HgCl_2$ . . . 85,3 mg J
250 mg $HgCl_2$ . . . 156,4 mg J
500 mg $HgCl_2$ . . . 173,6 mg J
1000 mg $HgCl_2$ . . . 188,4 mg J

Die J-Absorption ist hiernach nicht allein abhängig von der Menge des gegenwärtigen $HgCl_2$, sondern auch von der Gröfse des J-Überschusses. — Versuche mit Schweinefett ergaben ein ganz analoges Resultat: Jodabsorptionen von 25—61—63,8—85,1 mg für 100 mg Fett bei Anwendung von 0—250—500—1000 mg $HgCl_2$ u. 500 mg J.

Endlich studierte Vf. die *Einwirkung von J bei Gegenwart von $HgCl_2$ auf gesättigte Fettsäuren*, Laurinsäure u. Stearinsäure. Ohne Zusatz von $HgCl_2$ trat keine J-Absorption ein, bei Ggw. von 500 mg $HgCl_2$ betrug die J-Aufnahme für Laurinsäure 1,9 mg J, für Stearinsäure 2,9 mg J, bei Ggw. von 1000 mg $HgCl_2$ für 100 mg Laurinsäure 4,3 mg J, für 100 mg Stearinsäure 6,8 mg J. Also selbst gesättigte Fettsäuren absorbieren bei Ggw. von $HgCl_2$ Jod. — Die nach v. HÜBL's Verf. ermittelten Jodzahlen versinnlichen somit nicht das wahre Jodadditionsvermögen und sind nur dann relativ richtig, wenn stets genau nach der ursprünglichen Vorschrift v. HÜBL's gearbeitet wird. — Die interessanten Verss. Vfs. erklären, warum viele Fette und Öle eine über 100 gehende Jodzahl liefern, während reine Ölsäure nur 90% J addieren kann. (ZA. **32**. 178—81. Heilbronn a. N. Lab. Vfs.) HEFELM.

F. Gantter, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Jodzahl in Fetten u. Ölen.* Auf Grund seiner Verss. über die Einw. von $HgCl_2$ auf die Jodabsorption (vgl. vorst. Ref.) gelangte Vf. zu einem neuen Verf. der Bestimmung der Jodzahl, bei dem $HgCl_2$ ganz ausgeschlossen ist. Das J wurde in CCl_4 gel. und das Fett durch die normale J-Lsg. direkt in Lsg. gebracht. Es ergab sich, daſs die Rk. am besten verläuft, wenn man auf 1 Gewichtsteil Fett die 4—5fache Gewichtsmenge J verwendet u. letzteres 50—60 Stunden einwirken läſst.

1. Normaljodlösung. 10 g J gel. in 1000 ccm CCl_4. Man wägt das J in einem geräumigen Wägeglas ab und übergieſst es in demselben mit CCl_4. Man rührt dann mit einem Glasstabe um, dekantiert vom ungel. J in den Literkolben ab, bringt auf das ungel. J wieder CCl_4 und fährt so fort, bis alles J gel. ist, worauf man bis zur Marke auffüllt. — 2. Normalthiosulfatlösung. 19,528 g $Na_2S_2O_3$ gel. in 1000 ccm W., entspr. 10 g J. Zur Titerstellung bringt man jede Lsg. in eine Bürette, läſst in ein Stöpselglas zuerst J-Lsg. flieſsen und dann von der $Na_2S_2O_3$-Lsg. allmählich so viel, bis nach starkem Schütteln die untere Schicht nur noch schwach rosa gefärbt ist. Dann giebt man Stärkelsg. hinzu, schüttelt stark um und titriert bis zur völligen Entfärbung mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. aus. Das Gemenge wird nach und nach hellblau, dann grau und schlieſslich durch 1 Tropfen $Na_2S_2O_3$-Lsg. farblos.

3. Ausführung der J-Absorption. Von trocknenden Ölen, sowie von Ölen mit hoher Jodzahl wägt man 100 mg, von den übrigen 200 mg in ein sehr gut schlieſsendes Stöpselglas ein. Das Einwägen geschieht mittels zur Kapillare ausgezogenen Pipetten, die samt dem Ölwägeglas gewogen werden. Durch Zählen der Tropfen gelingt es leicht, Mengen von fast genau 100 oder 200 mg Öl rasch abzuwägen. — Zu der Ölmenge läſst man in das Stöpselglas genau 50 ccm J-Lsg. = 500 mg J flieſsen und schüttelt bis zur völligen Lsg. des Fettes um. Um eine Verflüchtigung des J zu verhindern, gieſst man schlieſslich noch so viel W. auf, daſs die J-Lsg. einige Millimeter hoch mit W. bedeckt ist, setzt den Stöpsel auf und läſst 50 Stunden lang ruhig stehen. Die Jodzahl selbst wird ausgedrückt durch die Milligramme J, welche von 100 mg absorbiert werden. 50 ccm J-Lsg. werden vor und nach der Einw. mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. titriert und aus der Differenz die Jodzahl berechnet. — Die Absorption geschehe stets bei mittlerer Zimmertemperatur: bei niederer Temperatur erhält man höhere, bei höherer Temperatur dagegen niedrigere Werte. (ZA. **32**. 281—84. [Jan.] Heilbronn a. N. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Über die Dialyse des Honigs.* Die Prüfung des Verfahrens von O. HÄNLE (**90**. II. 339) mittels Dialyse ergab dem Vf. in allen Fällen ein ungünstiges Resultat: in sämtlichen Proben waren nach beendeter Dialyse mittels FEHLING'scher Lsg. noch erhebliche Mengen direkt reduzierenden Zuckers nachweisbar, und alle Honige wurden nach der Dialyse rechtsdrehend. HÄNLE's Verf. an sich ist schon nicht einwandsfrei, noch weniger aber sind es die Formeln, die HÄNLE zur Berechnung des Stärkezucker- und Rohrzuckerzusatzes aufgestellt hat, da die Naturhonige eine

sehr verschiedene Polarisation aufweisen. Einen von AMTHOR mit 12,5% Stärkesirup verfälschten Naturhonig erklärte HÄNLE für rein. (ZNH. 7. 33—34. Wien. Lab. d. allgem. österr. Alp.-Ver.) HEFELMANN.

Heinrich Struve, *Zur gerichtlich-chemischen Untersuchung verdächtiger Flecken auf Blut.* JANEČEK (92. I. 507) hat nach Ansicht Vfs. kleinen, unbedeutenden und zum Teil richtigen Beobachtungen über die Hämatinrk. der Ungezieferexkremente eine Bedeutung für den forensisch-chemischen Nachweis der Blutflecken zugeschrieben, welche sie durchaus nicht verdienen. Die Dejektionsflecken der Fliegen, des Ungeziefers etc. sollen sich schon durch ihren äußeren Habitus in so überaus charakteristischer Weise von den eigentlichen Blutflecken auszeichnen, daß eine Verwechslung ausgeschlossen sei. Der Annahme eines besonderen Blutfarbstoffes in den Fliegenexkrementen u. eines Zusammenhanges desselben mit dem Myohämatin MAC MUNN's kann Vf. nicht beipflichten: beim Zerdrücken von Fliegen erhielt Vf. zwar häufig einen roten Fleck, allein dieser lieferte niemals die Hämatinrk. mit Essigsäure u. NaCl. Ebenso negativ fiel die Rk. bei verschiedenen Spinnen aus. Wurden Fliegen mit verschiedenem Futter gefüttert, so zeigte sich, daß die Fliegenexkremente diese Stoffe unverändert enthielten. Bei Verfütterung von Blutlsgg. waren die Exkremente braunrot gefärbt und lieferten die charakteristischen Hämatinkrystalle; niemals jedoch war Harnsäure darin nachzuweisen. Aus diesen Beobachtungen schließt Vf., daß in den Fliegenexkrementen nur in den Fällen Blutfarbstoff enthalten ist, wo Fliegen sich mit Blut genährt hatten. — Aus größeren Mengen von Fliegen konnte Vf. weder mit 70%ig. A. noch mit ammoniakalischem Alkohol einen Farbstoff extrahieren, der den charakteristischen Absorptionstreifen im Spektrum geliefert hätte. (ZA. 32. 174—78. [1/10. 92.] Tiflis.) HEFELMANN.

Fernaud Ranwez, *Über die Bestimmung der ätherischen Öle in destillierten, aromatischen Wässern.* Man löst in 200 ccm des zu untersuchenden Wassers 60 g reines Seesalz und schüttelt zweimal mit 40 und noch einmal mit 20 ccm rektifiziertem Ä. aus, entwässert gut mit $CaCl_2$ und filtriert unter Nachspülen mit trockenem Ä. in ein ERLENMEYER-Kölbchen, welches mit 5 g Olivenöl beschickt u. nach dem Trocknen bei 100° gewogen war. Man verdunstet den Ä., ohne denselben sieden zu lassen, und trocknet zuletzt bei 40° unter zeitweisem Luftdurchblasen. Man wägt öfters und hört auf, zu trocknen, wenn 2—3 hintereinander folgende Wägungen die gleiche Differenz ergeben. Die Wägung, bei welcher die gleichmäßige Abnahme begann, repräsentiert, abzüglich des Gewichtes des mit dem Olivenöl tarierten Kölbchens, das Gewicht des ätherischen Öles. Es ist empfehlenswert, vor der Analyse einen leeren Versuch mit destilliertem W. zu machen. Zahlreiche Bestimmungen des Vfs. ließen erkennen, daß die Menge der in den aromatischen Wässern enthaltenen ätherischen Öle nicht immer proportional ist der Menge der bei der Herstellung angewandten Pflanzen. (Bull. Ac. Roy. med. 1892; RPha. 4. 20.) MUHLERT.

Patente.

A. Vogt, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Salpetersäure.* Ein Gemisch von Natriumnitrat mit gebranntem Kalk oder einem anderen, schwer schmelzbaren Material wird mit h. CO_2 bei 350° behandelt, wobei *Natriumcarbonat* und nitrose Dämpfe entstehen. Durch Wasserdampf und h. Luft werden diese in HNO_3 verwandelt. Aus dem Rückstand gewinnt man Soda. (EP. 22 018. 16/12. 91.; JSI. 12. 43. 31/1.) BODL.

J. Pullman, London, und **H. S. Elworthy**, Stratfort, *Darstellung von Kohlensäure und Wasserstoff und Trennung beider Gase von einander.* Wassergas, das aus rotglühendem Koks und überhitztem Wasserdampf gewonnen wird, wird durch poröse Röhren aus Gips oder unglasiertem Steingut geleitet, welche von weiteren Röhren umgeben sind. Dabei geht die Hauptmenge des Wasserstoffs durch Diffusion in die äufseren Röhren und wird über W. komprimiert, wobei die beigemengte CO_2 durch Absorption vom Wasserstoff getrennt wird. Den Rest kann man durch Kalkmilch oder gedämpften Kalk entfernen. Die CO_2 reinigt man, indem man sie über glühendes Kupferoxyd leitet, wodurch H_2 in W. und CO in CO_2 verwandelt werden. Man kann die Trennung des Wasserstoffes von der CO_2 auch ausschliefslich vermittels der Absorption des letzteren Gases in W. unter starkem Druck bewerkstelligen. An Stelle von W. kann man hierfür auch Glycerin oder flüssige KW-stoffe benutzen, welche mehr Gas absorbieren und es langsamer abgeben. (EP. 22 340. 21/12. 91.; JSI. **12**. 43. 31/1.) BODL.

H. Williams, Stockport, *Gewinnung von Salzen aus Soolen oder anderen Lösungen und Konzentration von Lösungen.* Man verstäubt die Lgg. zu einem Spray und läfst diesen in einem Turm von der Spitze herabfallen, während ihm ein h. Luftstrom entgegenstreicht. (EP. 22 655. 29/12. 91.; JSI. **12**. 43. 31/1.) BODL.

J. E. Bott, Stockport, *Verbesserungen in der Darstellung von Ätzalkalien.* Um die Laugen zu konzentrieren, wird h. Luft durch dieselben geblasen. (EP. 18 482. 27/10. 91.; JSI. **12**. 42.) BODL.

G. Bamberg, London, *Verbesserter elektrolytischer Apparat besonders anwendbar zur Fabrikation von Ätznatron und anderen Produkten aus Kochsalz, aber auch für andere Zwecke.* Um die Anwendung poröser Diaphragmen zu umgehen, teilt man die für die Elektrolyse dienende Zelle durch eine von oben bis nahe, aber nicht ganz, an den Boden in die Fl. getauchte Wand in zwei Teile und bringt rechts und links von dieser je eine Wand an, die vom Boden aufsteigend bis nahe unter die Flüssigkeitsoberfläche reicht. Durch die Fl., die sich zwischen den drei Wänden befindet, wird der Strom geleitet, ohne dafs die Produkte der Elektrolyse sich vermischen können, da die Elektroden sich jenseits der beiden äufseren Wände befinden. (EP. 20 413. 24/11. 91.; JSI. **12**. 49. 31/1.) BODL.

W. Smith, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Ammoniumacetat für die Bereitung von Bleiweifs nach dem Ammoniumacetatverfahren.* Man l. rohes, graues Calciumacetat in wenig W. und versetzt mit einer konz. Lg. von Natriumsulfat im Überschufs, wobei Natriumacetat entsteht, während sich ein Teil der brenzlichen Produkte mit dem Gips ausscheidet. Die Lg. wird eingedampft u. das auskrystallisierte Natriumacetat mit H_2SO_4 von 140° Tw. destilliert. Die teerigen Prodd. werden hierbei zerstört, und reine Essigsäure geht über, die mit Kalk neutralisiert wird. Man dampft die Lg. ein, krystallisiert das Calciumacetat um und zersetzt es bei 30—80° mit Ammoniumsulfat; mit der Lg. der letzteren wird Glätte bearbeitet. Aus dem Rückstand der Essigsäuredestillation gewinnt man Natriumsulfat. (EP. 18 693. 29/10. 91.; JSI. **12**. 42.) BODL.

T. H. Cobley, Dunstable, Bedford, *Behandlung von Bleierzen und Darstellung von Bleiweifs, Bleifarben und Zinkweifs.* Bleiglanz wird mit gebranntem Kalk und Natronsalpeter innig gemischt, das Gemisch auf dunkle Rotglut erwärmt, gemahlen u. durch Schlämmen von den Kalkverbb. befreit. Die übrig bleibende Glätte kann als solche verwendet oder in einer Säure gelöst und aus der Lg. metallisches Blei durch Zinkspäne gefällt werden. Das Blei wird durch die Einw. von Luft u. CO_2 in Bleiweifs, die Zinksalzlsg. in Schwefelzink, Zinkcarbonat oder metallisches Zink verwandelt. (EP. 18 709. 30/10. 91.; JSI. **12**. 52. 31/1.) BODL.

T. Twynam, Chiswick, u. **J. Colley**, Bilston, *Verbesserungen in der Fabrikation von Stahl und Eisen.* Die namentlich beim basischen Bessemerprozefs anwendbare Erfindung beruht auf dem Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Eisenoxyd, zum geschmolzenen Metall behufs Überführung des Phosphors in Phosphorsäure und darauf folgende Reduktion des Überschusses durch Koks, Holzkohle, Teer oder Anthracit, die man in einem mit Ferromangan, Spiegeleisen oder Hämatit beschwerten Behälter

zugiebt. Der Zusatz des Oxydationsmittels erfolgt am besten vor Eintritt des Roheisens in den Konverter, kann aber auch selbst nach dem Erlöschen der Kohlenflamme noch erfolgen. (EP. 1341. 23/1. 92.; JSI. **12**. 47. 31/1.) Bodl.

W. Hutchinson, Wolverhampton, *Verbesserungen in der Darstellung von Eisen u. Stahl.* Mit dem Gebläsewind oder dem reduzierenden Gase wird fein verteilte Kohle oder kohlenstoffhaltige Substanz in den mit einem geschmolzenen Gemisch von Guſs- oder Roheisen u. Eisenoxyd beschickten basischen Konverter oder Siemensofen gebracht, wodurch es ermöglicht wird, die Menge des Eisenoxyds zu vermehren. Man kann auch geschmolzenes Eisenoxyd für sich in einem Siemensofen mit basischem oder neutralem Futter durch den mit Kohle beladenen Gebläsewind reduzieren. (EP. 1776. 29/1. 92.; JSI. **12**. 48. 31/1.) Bodl.

R. B. Thomas, Lydney, *Mittel, um Bleche oder Tafeln von Eisen und Stahl mit Blei zu überziehen.* Man überzieht das Eisen erst mit einer dünnen Schicht einer Legierung aus 1 Teil Zinn und 3—4 Teilen Blei und darauf mit Blei. (EP. 1463. 25/1. 92.; JSI. **12**. 47. 31/1.) Bodl.

C. H. Hubbell, London, *Darstellung von Mineralwolle.* Eine Schmelze aus 1 Teil Granit und 2 Teilen Kalkstein wird durch einen Dampfstrahl in Mineralwolle verwandelt. (EP. 17 928. 7/10. 92.; JSI. **12**. 46. 31/1.) Bodl.

C. H. Curtis, London, und **G. G. André**, Dorking, Surrey, *Verbesserungen in der Darstellung von Schieſspulver.* Schieſsbaumwolle (Trinitrocellulose), welche gewöhnlich etwa 12% in alkoholhaltigem Ä. l. Dinitrocellulose enthält, wird mit 6 bis 16% Dinitrocellulose gemischt und noch feucht in Kügelchen geformt. Man kann auch direkt durch geeignete Nitrierung eine nitrierte Cellulose herstellen, die 18 bis 28 Teile Dinitro- auf 88 Teile Trinitrocellulose enthält. Die Kügelchen werden getrocknet und mit einem Lösungsmittel behandelt, welches nur die Dinitrocellulose auflöst, so daſs diese die Trinitrocellulose vollständig durchtränkt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleiben unzerreibliche Körnchen zurück, von denen im Gegensatz zu ähnlichen Produkten nur die Oberfläche hart, das Innere aber weich ist. Variiert man das Verhältnis der Di- zur Trinitrocellulose innerhalb der genannten Grenzen, so erhält man Körper verschiedener Explosivkraft. Man kann auch dem Lösungsmittel Nitroglycerin beimischen. Eine geeignete Mischung besteht aus 44 Gewichtsteilen Tri-, 12 Dinitrocellulose und 40 Nitroglycerin. (EP. 19 068. 4/11. 91.; JSI. **12**. 63. 31/1.) Bodl.

W. R. Earp, Preston Brook, Cheshire, *Ersatzmittel für Kautschuk, Gutta-percha etc. und Verwendung der Abfallprodukte von Gerbereien dafür.* Man fällt Gelatine aus einer Lsg. durch Tannin und knetet den Nd. unter Zufügung von Gelatine; Leinöl macht das Prod. weich und elastisch, Glaspulver, Kies oder Kreide härtet es. (EP. 22 334. 21/12. 91.; JSI. **12**. 53. 31/1.) Bodl.

Notizen.

G. Cesàro, *Über die Fälle, in denen zwei hemiëdrische Gegenformen sich nicht decken, und über die Bedingungen, unter denen ein Polyeder mit seinem Spiegelbild deckbar ist. Mit sechs Figuren.* (BMfr. **15**. 105—21. 26/10. [12/5.*] 92. Paris.)

Ichon und **Lombard**, *Über die plötzliche Entwicklung von Schlagwettern in den Gruben von Bessèges.* (Ann. des Mines 1892; BHZ. **51**. 463—64. 23/12. 92.)

Beardsley, *Verschmelzung silberhaltiger Bleierze in Tasmanien.* (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. 1892; BHZ. **51**. 461. 25/12. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 11. April 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 18. 3. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Hinrichs, *Allgemeine Methode zur Berechnung der Atomgewichte nach den Angaben der chemischen Analyse.* Die Arbeiten eines ganzen Jahrhunderts haben die Hauptthatsache festgestellt, daſs, wenn man O = 16 setzt, die Atomgewichte fast aller Elemente ganzen Zahlen sehr nahe liegen, oder daſs für andere Elemente, wie Cu, Cl, der Wert des Atomgewichtes nahe einer ganzen Zahl plus ein halb ist. Diese besondere Bedingung erlaubt die Anwendung einer besonderen mathematischen Leg. für die Berechnung der Atomgewichte. Seien A, B . . . X die wirklichen Atomgewichte, u. seien A_0, B_0 . . . X_0 die gewöhnlichen Atomgewichte, so hat man:

$$A = A_0 + a \qquad B = B_0 + b \qquad X = X_0 + x,$$

wo a, b . . . x so kleine Gröſsen sind im Vergleich mit A_0, B_0, X_0, daſs man das einfache Verfahren der Rechnung kleiner endlicher Differenzen anwenden kann. Seien α, β . . . ξ die entsprechenden Koeffizienten für die Gewichtseinheit, so hat man ebenso:

$$A = A_0 (1 + \alpha) \qquad B = B_0 (1 + \beta) \qquad X = X_0 (1 + \xi)$$

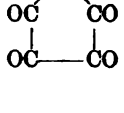
Man findet z B. ganz einfach das Verhältnis:

$$\frac{x}{A} = \frac{x_0}{A_0} (1 + \xi - \alpha)$$

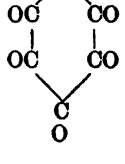
mit anderen Worten, das wahre Verhältnis hat als Koeffizienten die Differenz $\xi - \alpha$ der Koeffizienten der Elemente. (Cr. **116**. 695—98. [27/3.*].) SACHSSE.

Henry E. Armstrong, *Verwendung optischer Eigenschaften zur Aufklärung der Struktur.* Gewisse Gruppen, welche in einem Molekül enthalten sind, wirken nicht immer gleichmäſsig auf die Refraktion und Dispersion, sondern verschieden, je nachdem sie allein vorhanden sind oder mit anderen Gruppen bestimmte Konfigurationen bilden. So kann man annehmen, daſs das *Nickeltetracarbonyl* (I) und das *Eisenpentacarbonyl* (II) di-o-chinonartige Verbb. sind, indem zwei benachbarte CO-Gruppen dieselbe Stellung einnehmen, wie im o-Chinon. Die Verbb. sind nicht wirklich chinonartig, da die Ringe gesättigt sind, u. deshalb farblos. Im Nickelcarbonyl sind vier o-Chinonoïd-CO-Gruppen enthalten; die Molekularrefraktion einer solchen CO-Gruppe ist 11,9. Nimmt man an, daſs im Eisenpentacarbonyl ebenfalls vier o-Chinonoïd-CO-Gruppen mit dem Refraktionswert 11,9 enthalten sind, u. daſs die fünfte CO-Gruppe den Refraktionswert 8,4 des Ketoncarbonyls besitzt, so erhält man einen von dem gefundenen nur wenig abweichenden Wert für die Molekularrefraktion des Eisenpentacarbonyls. Auch andere chinonartige Verbb. zeigen starke Lichtbrechung.

I



II



Das *Stickoxydul*, das *Trimethylen*, das *Äthylenoxyd* und das *Diazoimid* sind vielleicht nicht ringförmige, gesättigte, aus drei Gliedern bestehende Verbb., sondern offene Ketten, deren Endglieder ungesättigt sind. Dafür spricht beim Tri-

methylen die sehr hohe Verbrennungswärme und das merkwürdige Verhalten gegen HBr, von welchem es leichter angegriffen wird, als vom Brom. Auch Äthylenoxyd hat eine abnorm niedrige Bildungswärme und müßte die Formel $-CH_2.CH_2.O-$ erhalten. Da es auch sehr niedriges Brechungsvermögen besitzt, kann man schließen, daß der optische Einfluß freier Affinitäten geringer ist, als der gebundener Affinitäten. Auch Kohlenoxyd hat eine geringere Molekularrefraktion, als die im Keton enthaltene CO-Gruppe. Nitrile können die Formel $<\overset{X}{\underset{|}{C}}-N>$, Stickoxydul die Formel $<N-O-N>$ und Stickstoffwasserstoffsäure die Formel $<N-NH-N>$ besitzen. Von Derivaten der letzteren sind bisher optische Konstanten nicht bekannt. PERKIN hat auf Wunsch des Vfs. das Phenylderivat, $C_6H_5.N_3$, unters. Es ist D^{10}_{10}. 1,0980, D^{15}_{15}. 1,093 18, D^{25}_{25}. 1,085 27. Die Molekularrefraktion beträgt bei 11,7° für A 60,431, für C 61,191, für D 61,916 und für F 63,826. Aus diesen Zahlen läßt sich keine sichere Entscheidung über die Formel des Diazophenimids ableiten. Die Molekularrefraktion ist höher, als die des Anilins.

Während in der Paraffinreihe Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte optische Werte besitzen, und auch zwei wie im Äthylen gebundene Kohlenstoffatome einen konstanten Wert zeigen, ändert sich der Wert des Benzolkernes C_6 von 6 bis auf 6,39, wenn man annimmt, daß die Seitenketten in ihm denselben Einfluß ausüben, wie in den aliphatischen Verbb. Der Vf. betrachtet dies als Stütze der von ihm vorgeschlagenen zentrischen Formel. Eine Reihe von eigentümlichen Verhältnissen bei der Molekularrefraktion verschiedener Verbb. wird diskutiert; z. B. vom Methylenjodid, CS_2, Jodoform, Aldehyden etc. Die anormale Dispersion des Rosanilins und anderer Farbstoffe wird darauf zurückgeführt, daß in ihnen die beiden C⊃R″-Gruppen von ganz verschiedenem Typus sind. Dieses Verhalten ist analog demjenigen eines Gemisches zweier optisch aktiven, gegen einander indifferenter Substanzen von verschiedener Rotationsdispersion; solche Gemische zeigen nach BIOT anormale Rotationsdispersion. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 153—55. 30/3.) BODLÄNDER.

A. Ghira, *Kryoskopisches Verhalten einiger Acetate schwacher Basen.* Vf. untersuchte das Verhalten der Acetate von Anilin, Pyridin, Diäthylanilin, Nikotin, Chinolin, Diisoamylamin, Diisobutylamin, Propylamin und Allylamin in wss. und Benzollsg. In der wss. Lsg. scheinen alle Acetate sich in demselben Zustande der Dissociation zu befinden. Im Bzl. treten Unterschiede hervor. Das Nikotin gab fast normale Werte, während Anilinacetat in verd. Lsg. sich wie ein Gemisch von Anilin, das eine normale Erniedrigung giebt, und von Essigsäure verhält, die bekanntlich nur die Hälfte der normalen Erniedrigung giebt. Auch das Diisoamyl- und Diisobutylamin gab in Benzollsg. zu kleine Werte. (RAL. **2**. I. 187—91. [19/2.*].) SACHSSE.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der Farbe. IX. Notiz über das Auftreten von Farbe in Chinolinderivaten und von Fluoreszenz im Chinin* (vergl. Seite 767). Die Zunahme des Brechungsvermögens beim Übergang von Benzol zu seinen Homologen kann einem Übergang aus der zentrischen Form in die Äthenoidform, also von zentrischen in Äthylenbindungen zugeschrieben werden. Eine solche Erklärung würde aber nicht das starke Brechungsvermögen des Anilins erklären, da der optische Wert des Kohlenstoffs in dieser u. ähnlichen Verbb. höher ist, als in Verbb. mit Äthylenbindung. Daß häufig die zentrale Bindung in die Äthylenbindung übergeht, geht aus den Unterss. von v. BAEYER hervor. Nimmt man an, daß *Chinolin* ein zentrisches Cykloid sei, u. daß die Einführung von NH_2 einen ähnlichen Einfluß ausübt, wie im Anilin, so können Verbb. mit Äthylenbindungen entstehen, und diese würden chinonartig sein. Daraus ergiebt sich, daß jedes Amidoderivat des Chinolins gefärbt sein muß, wahrscheinlich orange oder rot. Auch eine Äthenoïdform des Naphtalins muß chinonartig sein, und es ist deshalb

möglich, daſs die bei einigen Derivaten des Naphtols und Naphtylamins auftretende Fluoreszenz den reinen Substanzen zukommt. Das Nichtauftreten von Farbe oder Fluoreszenz in Naphtalinderivaten würde also als Beweis zentrischer Struktur betrachtet werden müssen. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 155. 30/3.) BODLÄNDER.

R. M. Deeley, *Eine neue Darstellung des periodischen Gesetzes.* Als Ordinaten werden die „Volumwärmen" und „Volumatome" (nicht Atomvolume) aufgetragen. Erstere werden durch Multiplikation der spezifischen Wärmen mit den Dichten, letztere durch Division der Dichten durch die Atomgewichte erhalten. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 157. 30/3.) BODLÄNDER.

A. Weigle, *Spektrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen.* Mittels des HÜFNER'schen Spektrophotometers wurde die Lichtabsorption wss. Lgg. von Fuchsin (einfach salzsaurem Rosanilin) bei Ggw. wechselnder Mengen HCl untersucht und hieraus die Menge an dreifach- und einfachsaurem Salze berechnet, die beide sehr verschiedene Absorptionsspektra besitzen. Dabei ergab sich, daſs die Summe beider Salzmengen stets kleiner war, als der Gesamtmenge angewandten Fuchsins entspricht; unter der Annahme, daſs das zweifache Salz farblos sei, und letzteres das Defizit bedinge, berechnet Vf. folgende Tabelle für das Gleichgewicht in den untersuchten Lgg.:

HCl im Liter	Prozentische Verteilung des in den Lösungen vorhandenen Fuchsins auf:		
	dreifachsaures Salz	zweifachsaures Salz	einfachsaures Salz
167,11 g	98,77 } 100,4	—	—
161,03	101,31 }		
148,87	90,49	9,46	0,05
107,31	54,10	45,79	0,11
65,74	33,68	66,17	0,15
24,18	16,43	83,37	0,20
13,78	10,46	89,25	0,29
3,39	2,88	96,14	0,98
1,697	—	97,77	2,23
0,848	—	93,55	6,45
0,566	—	89,75	10,25
0,283	—	68,82	31,18
0,189	—	53,93	46,07
0,094	—	18,45	81,55
0,047	—	—	100,80 } 100,00
0,024	—	—	99,20 }

In ähnlicher Weisewurden die Nitroaniline, Nitrotoluidine und Nitronaphtaline untersucht; im Einklang mit anderweitigen Erfahrungen ergab sich, daſs das salzsaure Salz derjenigen Verb., in welcher die Nitrogruppe zur Amidogruppe in o-Stellung sich befindet, gegen W. am unbeständigsten ist; etwas beständiger ist das Salz der Verb. mit p-Stellung, am beständigsten das mit der m-Stellung. (ZP. **11**. 227—47. 24/2. Lab. Tübingen.) NERNST.

Lothar Meyer, *Nachtrag zu der Arbeit von A. Weigle.* Nach der Angabe von ROSENSTIEHL (S. 564) enthält Rosanilin nicht drei, sondern vier Atome Chlor, und es ist den Fuchsinen eine andere Struktur zuzuschreiben, als WEIGLE bei Deutung seiner Verss. angenommen hatte. Vf. nimmt nun an, daſs die Salze des Rosanilins, wie dieses selber, farblos seien, und daſs die durch Einw. von viel HCl entstehende gelbrote, im Verhältnis zu der des Fuchsins schwache Färbung durch Wiedereintritt

von Cl für OH erzeugt werde; reines W. oder verd. HCl würde, wenn die Rosaniline wirklich im Sinne ROSENSTIEHL's amidierte, tertiäre A. sind, natürlich Dissociation des Fuchsins (wie aller Chlorwasserstoffester tertiärer A.) in A. und Säure u. somit Entfärbung bedingen. (ZP. **11**. 426—28. 28/3. Tübingen.) NERNST.

W. Nernst, *Über die Beteiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reaktionen.* Durch thermodynamische Betrachtung wird der Satz bewiesen, dafs die aktive Masse eines Lösungsmittels bei konstanter Temperatur seinem Dampfdruck proportional ist; da dieser bei verd. Lagg. nur sehr wenig von dem des reinen Lösungsmittels verschieden ist, so kann man unter diesen Umständen die aktive Masse des letzteren als konstant ansehen. Die Annahme, dafs die verd. Lagg. stufenweise verschiedene Hydrate bilden, ist somit gänzlich hinfällig. Durch Zusatz indifferenter Stoffe wird bekanntlich die Dampfspannung des Lösungsmittels verringert, und dasselbe mufs daher von seiner chemischen Wirksamkeit gelten. Thatsächlich beobachtete Vf., dafs Zusatz von Benzol oder Chloroform zu Amylen, das Trichloressigsäure gelöst enthielt, die Grenze der Esterbildung zurückschob (s. u.).

Ein wichtiger Fall der Beteiligung des Lösungsmittels an chemischen Rkk. ist der der Hydrolyse, d. h. der Zerfall von Salzen in Säure und Basis unter Aufnahme der Elemente des W., deren Theorie Vf. entwickelt. — Es ist numehr möglich, mit Hilfe des Gesetzes die Massenwirkung die Gleichgewichtsformeln für alle Systeme zu entwickeln, die aus beliebig vielen, im festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Phasen kombiniert sind, wenn nur in jeder einzelnen Phase alle Substanzen in geringer räumlicher Konz. (d. h. gasförmig) oder aber eine in sehr grofser Konz. (d. h. als Lösungsmittel) und die übrigen im Zustande sehr geringer Konz. (d. h. im Zustande verdünnter, flüssiger oder fester Lagg.) vorhanden sind. (ZP. **11**. 345—51. 28/3. Göttingen.) NERNST.

W. Nernst und **C. Hohmann**, *Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen.* Wie KONOWALOW (**88**. 172) nachgewiesen hat, handelt es sich bei der Einwirkung von Säuren auf Amylen (Trimethyläthylen) um ein Gleichgewicht, indem die Esterbildung nach dem Schema z. B.:

$$CH_3COOH + C_5H_{10} = CH_3COO(C_5H_{11})$$

nie vollständig ist; doch geht die Rk. mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Ggw. freier Säure vor sich, die den Zerfall katalytisch beschleunigt. Das Massenwirkungsgesetz auf diese Rk. ist bereits von KONOWALOW anzuwenden versucht worden, jedoch nicht ganz zutreffend. Vff. weisen darauf hin, dafs die Theorie die Konstanz des Ausdrucks:

$$\frac{(a-x)\ (1-x)}{x\,V} = \text{konst.}$$

verlangt, worin x den gebildeten Ester bedeutet, wenn 1 Mol. Säure auf a Mol. Amylen einwirken; V ist das Volum des Reaktionsgemisches. Diese Formel finden Vff. sowohl bei Berechnung der älteren Vers. KONOWALOW's, wie auch ihren eigenen ausgedehnten Versuchsreihen bestätigt; innerhalb eines weiten Konzentrationsintervalles stimmten die gefundenen mit den beobachteten Estermengen überein. Die Mehrzahl der Verss. wurden bei 100° angestellt, indem die in Glasröhren eingeschmolzenen Mischungen von Amylen und Säure Tage oder Wochen lang bis zum Eintritte des Gleichgewichtes erhitzt wurden.

Bei grofsem Überschusse an Amylen kann man in obiger Formel x gegen a vernachlässigen und ferner V proportional a setzen; dann folgt:

$$\frac{1-x}{x} \text{ und somit auch } x = \text{konst.}$$

d. h. die gebildete Estermenge wird unabhängig von der hinzugesetzten Menge Amylen. Man kann also nicht, wie man glauben könnte, die Esterbildung beliebig weit treiben dadurch, dafs man sehr viel Amylen anwendet. Gegen diese, bei oberflächlicher Betrachtung einleuchtende Annahme spricht sowohl die Theorie, wie auch die Erfahrung; es bildete sich nur unwesentlich mehr Ester, als z. B. anstatt von 5 Mol. 14 Mol. Amylen auf 1 Mol. Trichloressigsäure einwirkten. Erst bei sehr grofsen Verdd. wird, höchstwahrscheinlich jedoch infolge sekundärer Strömungen durch Verunreinigungen alle Säure verbraucht.

Die Anwendung der obigen Formel setzt voraus, dafs die reagierenden Substanzen sämtlich normale Molekulargröfse besitzen, was nach den Messungen, die Vff. teils mit Anwendung der RAOULT'schen Methoden, teils durch Benutzung des Verteilungssatzes (**91**. II. 406) ausführten, thatsächlich der Fall ist. Nun besitzen aber Säuren bekanntlich, in Bzl. gelöst, die doppelte der normalen Molekulargröfse. Die Theorie verlangt für diesen Fall, dafs der Ausdruck:

$$\frac{a-x}{x}\sqrt{\frac{1-x}{V}} = \text{konst.}$$

konstant sein mufs, was Vff. durch zahlreiche Messungen bestätigten. Es ist somit der deutliche Nachweis geführt, dafs die nach RAOULT bestimmten Molekulargewichte auch für die Reaktionsfähigkeit mafsgebend sind.

Beim Vergleiche verschiedener Säuren zeigte sich, dafs für die Einw. auf Amylen der Wert ihrer Affinitätskonstanten (gemessen nach OSTWALD) deutlich bestimmend ist. — Der Reaktionsverlauf liefs sich befriedigend auf Grund des Massenwirkungsgesetzes unter der Annahme berechnen, dafs freie Säure proportional dem Quadrate ihrer Konzentration sowohl auf die Bildung, als auf den Zerfall des Esters katalytisch beschleunigend wirkt; dies kann man auch so ausdrücken: die Reaktionsgeschwindigkeit ist (ceteris paribus) in jedem Augenblicke proportional der Anzahl Doppelmoleküle der Säure, indem nämlich letztere Gröfse ebenfalls dem Quadrat ihrer Konzentration proportional anwächst. (ZP. **11**. 352—91. 28/3. Physik. chem. Inst. Göttingen.) NERNST.

M. Wildermann, *Über cyklische Gleichgewichte.* Schüttelt man Brom mit reinem W. oder mit wss. Lsgg. von Bromwasserstoff, Schwefelsäure, Bromkalium, Bromkadmium, so werden in allen diesen Fällen sehr verschiedene Brommengen gelöst; die Spannung des Bromdampfes über allen diesen Lsgg. mufs aber nach den bekannten Sätzen der Thermodynamik die gleiche sein, weil sie eben mit dem gleichen fl. Brom im Gleichgewichte sind. Die Messungen des Vfs. bestätigen diesen Satz. (Was nun aber Vf. unter „cyklischem Gleichgewicht" verstanden wissen will, darüber hat Ref. in der ganzen Abhandlung keine Andeutung entdecken können.) (ZP. **11**. 407—25. 28/3. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Anorganische Chemie.

C. Hensgen, *Über Transportgefäfse für Schwefelsäureanhydrid, gleichzeitig zur Destillation im Laboratorium dienend.* Der ausgedehnteren Verwendung von Schwefelsäureanhydrid steht hinderlich im Wege, dafs man von einem Gefäfs nicht leicht einen Teil entnehmen kann, ohne den Rest zu verderben. Um bequem einen Teil des Anhydrids für den sofortigen Gebrauch abdestillieren zu können, ohne den Rest in Gefahr zu bringen, empfiehlt sich die Verwendung von Versandtflaschen wie in Fig. 68 S. 814. Dieselben bestehen aus Gufseisen u. haben eine Wandstärke von 12—15 mm. Der eingeschraubte Aufsatz *F* wird durch eine Asbestplatte, eine Bleiplatte u.

die Flansche F_1 mittels der Stehbolzen B u. den Muttern M fest verschlossen. Will man einen Teil abdestillieren, so schiebt man über ein gebogenes Glasrohr D erst die Flansche F_1, so daſs die konische Erweiterung beim Aufsetzen nach unten kommt, dann einen Dichtungsring aus Asbest R, senkt dann das Rohr bis auf ca. 3 cm in den Flaschenhals ein, drückt die Flansche auf und zieht die Muttern gleichmäſsig abwechselnd an. — *Dichtungsringe aus Asbest* stellt man sich dar, indem man Asbestschnur oder spiralig gedrehte Streifen aus Asbestpappe mit einer dünnflüssigen Gipsmilch tränkt, über ein entsprechend weites Rohr eng aufrollt, mäſsig zusammendrückt u. trocknet. (ChZ. **17**. 395. 22/3.) BODLÄNDER.

W. Dittmar und **J. B. Henderson**, *Über die gewichtsanalytische Zusammensetzung des Wassers.* Die von L. MEYER u. von CLARKE angenommene Zahl 15,96 für das Atomgewicht des Sauerstoffes stützt sich auf die Übereinstimmung der von DUMAS u. von ERDMANN und MARCHAND gefundenen Werte. Bei Durchsicht der Originalarbeiten fanden die Vff., daſs DUMAS wahrscheinlich versäumt hat, das Gewicht des synthetisch dargestellten Wassers auf den leeren Raum zu reduzieren. Wenn man diese Korrektur nachträglich vornimmt, ergiebt sich aus DUMAS Zahlen der Wert 15,81 für das Atomgewicht des Sauerstoffes. ERDMANN und MARCHAND haben den Wasserstoff durch festes Ätzkali und Chlorcalcium getrocknet und nicht gewuſst, daſs Chlorcalcium an wirklich trockene Gase Wasserdampf abgiebt. Die Vff. haben Synthesen des Wassers, nach der Methode von DUMAS, durch Leiten von Wasserstoff über gewogenes Kupferoxyd u. Bestimmung des Gewichtsverlustes desselben, sowie der Menge des gebildeten Wassers ausgeführt.

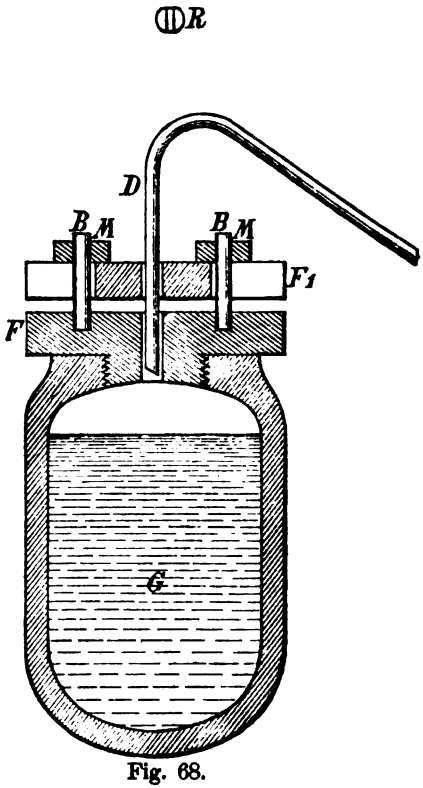


Fig. 68.

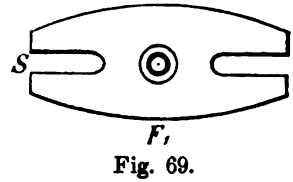


Fig. 69.

Bei der kritischen Untersuchung der möglichen Fehlerquellen in dem Verfahren von DUMAS fanden die Vff., daſs selbst kalter Wasserstoff nicht durch konz. H_2SO_4 geleitet werden oder über ihr stehen darf, ohne aus derselben *Schwefeldioxyd* aufzunehmen. Die Verss., die Menge des Sauerstoffes zu schätzen, der dem Wasserstoff von seiner Bereitung und Leitung durch verschiedene Absorptionsgefäſse her beigemengt sein konnte u. in DUMAS' Verss. Fehler verursachte, ergaben, daſs ein Liter des von DUMAS verwandten Wasserstoffes ca. 0,2 mg W. infolge einer Beimengung von Sauerstoff, 0,75 mg Wasser infolge einer Beimengung von Sauerstoff u. Schwefeldioxyd gebildet haben kann. Die Verss., ob Wasserstoff durch den Sauerstoff der

im Glas enthaltenen Basen oxydiert werden kann, wenn es durch rotglühende Röhren geleitet wird, haben noch kein definitives Ergebnis gehabt. Beim Durchleiten von einem Schwefeldioxyd enthaltenden Wasserstoff durch rotglühendes Kupfer oder Kupferoxyd wird alles Schwefeldioxyd zerstört unter Bildung von Schwefelkupfer u. W. Unter Berücksichtigung des Sauerstoffes u. des Schwefeldioxydes, der in DUMAS' Wasserstoff enthalten gewesen sein kann, ergiebt sich aus DUMAS' Verss. das Verhältnis H_2O : O zu 1,123 64, wenn die Gewichte des Wassers die wahren Gewichte sind. Wenn aber DUMAS die nicht reduzierten Gewichte angiebt, so erhöht sich das Verhältnis auf 1,125 02, u. daraus folgt, für O = 16, H = 1,000 16. — Eine auf Verss. beruhende Schätzung des Fehlers, der in den Verss. von ERDMANN u. MARCHAND daraus erwuchs, daſs diese ihr Gas nur durch Chlorcalcium trockneten, ergab, daſs statt H = 1,000, bezogen auf O = 16, H = 1,006 gesetzt werden müſste. Die Vff. fanden, daſs geschmolzenes Ätzkali Gase so vollständig trocknet, daſs dahinter eingeschaltetes Phosphorsäureanhydrid keine Gewichtszunahme erleidet.

Die erste aus zehn Verss. bestehende Versuchsreihe war ohne Kenntnis der Verunreinigung des Wasserstoffes beim Leiten durch H_2SO_4 ausgeführt worden, und die dabei erhaltenen Werte haben deshalb keine Bedeutung. In der zweiten Versuchsreihe wurde das Wasserstoffgas aus Zink und H_2SO_4 entwickelt und geleitet durch Baumwolle, H_2SO_4-haltigen Bimsstein, ein rotglühendes mit Kupfer gefülltes Rohr, in welchem Antimon, Arsen und Schwefel zurückgehalten, freier und als SO_2 vorhandener Sauerstoff in W. verwandelt wird, und durch geschmolzenes Ätzkali und Phosphorsäureanhydrid. Durch den Wasserstoff wurde aus dem Kupferoxyd im Reduktionsrohr die Luft verdrängt, das Rohr evakuiert und gewogen. Auch das reduzierte Kupfer am Schluſs des Versuches wurde im Wasserstoffvakuum gewogen. Nach einer sorgfältigen Berücksichtigung aller an den Zahlen anzubringenden Korrektionen gelangen die Vff. zu dem Werte 1,008 82 für Wasserstoff bezogen auf Sauerstoff = 16. Es muſs aber noch eine nicht direkt bestimmte aber aus anderen Verss. abgeleitete Korrektion für den vom reduzierten Kupfer okkludierten Wasserstoff berücksichtigt werden, und dann ergiebt sich für O = 16 H = 1,0085 oder O = 15,866 bezogen auf Wasserstoff = 1.

Bei der kritischen Besprechung der übrigen Bestimmungen des Atomgewichtes des Sauerstoffes zeigt sich eine gute Übereinstimmung des von den Vff. gefundenen Wertes 1,0085, mit denen von STAS 1,0075, COOKE u. RICHARDS 1,0083, W. A. NOYES 1,0072 und Lord RAYLEIGH 1,0069; dagegen hat KEISER den Wert 1,0032 erhalten. Die Vff. können an den Verss. von KEISER nur die eine Möglichkeit eines Fehlers entdecken, daſs vielleicht der durch Leiten von Luft durch reduziertes Kupfer erhaltene Stickstoff Wasserstoff enthielt, indem der vom Kupfer okkludierte Wasserstoff sich nicht vollständig mit dem Luftsauerstoff verband. Um aber die Abweichung des KEISER'schen Wertes von dem der Vff. zu erklären, müſste der Stickstoff 30 ccm Wasserstoff enthalten haben, u. eine so starke Verunreinigung ist wenig wahrscheinlich. KEISER's Versuche sind nach Ansicht der Vff. bei der Feststellung des definitiven Wertes nicht zu übersehen. Als „unverbesserlicher Proutianer" giebt DITTMAR nicht die Hoffnung auf, daſs der Wert O : H sich schlieſslich genau als 16 : 1 erweisen wird. (Proc. of the Philos. Soc. Glasgow; ChN. **67**. 54—56. 68—71. 77—78. 90—92. 104—5. 115—16. 126—27. 139—41. 151—52 u. 164—65.) BODLÄNDER.

H. N. Stokes, *Über Amidophosphorsäure.* Durch Ersatz von Hydroxylgruppen der Orthophosphorsäure durch Amidogruppen können drei Amide entstehen: Amidophosphorsäure, $PO.NH_2(OH)_2$, Diamidophosphorsäure, $PO(NH_2)_2OH$, und Phosphoryltriamid, $PO(NH_2)_3$, und aus diesen durch Entziehung von W. oder NH_3 eine Imidosäure, PO.NH.OH, ein Imidoamid, PO.NH.NH_2, u. ein Nitril, PO.N. Die Amido- u. Diamidophosphorsäure sind noch nicht dargestellt. In den Wörterbüchern von

FEHLING u. LADENBURG wird fälschlich der von SCHIFF dargestellten *Phosphaminsäure* die Formel $PO.NH_2.(OH)_2$ beigelegt, während SCHIFF ihr die Formel PO.NH.OH giebt. Der Vf. gelangt zur *Amidoorthophosphorsäure* durch Verseifung von *Diphenylamidophosphat*, $PO.NH_2(O.C_6H_5)_2$. Letzteres wird durch Kochen von 1 Mol. Phosphoroxychlorid mit 2 Mol. Phenol und Fällung des Prod. durch A. und NH_3 dargestellt und durch W. von Salmiak, durch Absaugen von öligen Phenylphosphaten getrennt. Das Prod. krystallisiert sehr gut aus A. oder Chlf., schm. bei 148°, entwickelt bei 180—230° NH_3 und Phenol und sublimiert zum Teil unzersetzt. Bei Verseifung mit NH_3 oder Barytwasser geht der Äther in die Salze der *Phenylamidophosphorsäure*, $PO.NH_2.OC_6H_5.OH$, über. Die freie Säure konnte nicht isoliert werden, da sie sich beim Einengen in das saure Ammonsalz der *Phenylphosphorsäure*, F. 140—145°, umlagert. Das Salz giebt mit Silbernitrat einen Nd. des neutralen Silbersalzes der Phenylphosphorsäure, $PO.(OAg)_2.OC_6H_5$. Von den Salzen der Phenylamidophosphorsäure wurden dargestellt das Ammonium-, Silber-, Barium- u. Bleisalz.

Durch Verseifung des Diphenyläthers der Amidophosphorsäure mit konz. Lagg von Ätzkali oder Ätznatron entstehen die Salze der *Amidophosphorsäure*. Die freie Säure, $PO(NH_2)(OH)_2$, wird am besten durch Zers. des neutralen Bleisalzes in W. von 0° durch H_2S u. Ausfällung mit A. erhalten. Sie krystallisiert in Tafeln oder anisotropen, würfelähnlichen Formen, ist unl. in A. u. ll. in W.; die wss. Lsg. hat süfalichen Geschmack. Sie verändert sich an der Luft allmählich, schnell beim Kochen ihrer Lsg. und geht dadurch schliefslich in primäres Ammoniumphosphat über; als erstes Prod. der Zers. entsteht aber ein Ammoniumsalz, welches mit Silbernitrat einen weifsen Nd. giebt und vielleicht Ammoniummetaphosphat ist. Die Säure hat saure, die sauren Salze haben neutrale Rk., ohne dafs mit Lackmus, Methylorange oder Phenolphtaleïn ein scharfer Übergang erkennbar wäre. Die Säure giebt zwei Reihen von Salzen, u. diese unterscheiden sich von denen der Orthophosphorsäure namentlich dadurch, dafs ausnahmslos die sauren Alkalisalze saure Salze, die neutralen neutrale Salze fällen.

Das saure Kaliumsalz, $PO.NH_2.OK.OH$, bildet sechseckige Sterne u. Rhomboeder, ist ll. in k. W., unl. in A. Die Lsgg. gehen beim Erhitzen schnell, in der Kälte allmählich in solche von saurem Kaliumammoniumphosphat über. Das neutrale Kaliumsalz ist in W. sll. und wird beim Kochen nicht merklich zersetzt. Ähnlich wie die Kalium- verhalten sich die Natriumsalze. Es wurden ferner folgende Alkalisalze dargestellt: das saure Lithium-, Ammonium- und Hydroxylaminsalz und das Kaliumammoniumamidophosphat. Das saure Bariumsalz, $(PO.NH_2.OH.O)_2Ba + 2^1/_4\ H_2O$, wird dargestellt durch Fällung einer eiskalten Lsg. des sauren Ammoniumsalzes durch Chlorbariumlsg., die etwas HNO_3 behufs Abscheidung des sonst mitfallenden Phosphates enthält; es ist in W. wl. Das neutrale Bariumsalz ist sehr wl. und enthält 1 Mol. Krystallw. Wird es in Ggw. von viel NH_3 durch Vermischen von saurem Kaliumsalz u. ammoniakalischer Chlorbariumlsg. dargestellt, so fällt es amorph u. ist dann in W. ll., wird durch NH_3 wieder gefällt, in W. wieder gel. u. s. f. Erst allmählich wandelt sich der ll. amorphe Nd. oder seine Lsg. in das krystallisierte wl. Salz um. Die Calciumsalze sind den Bariumsalzen ähnlich. Das saure Magnesiumsalz, $Mg(PO.NH_2.OH.O)_2 + 3^1/_4H_2O$, ist fast unl. und bildet mikr. Nadeln. Das neutrale Magnesiumsalz, $MgPO_3.NH_2 + 7\,H_2O$, ist dem Magnesiumammoniumphosphat, $MgNH_4PO_4 + 6\,H_2O$, isomer; letzteres fällt aus einer Lsg., die Phosphat enthält, zuerst u. ist deutlich von dem Amidophosphat verschieden, von dem es sich durch Salmiaklsg. trennen läfst, in welcher das Amidophosphat ll. ist. Dasselbe krystallisiert aus dieser Lsg. in fast rechtwinkligen Tafeln, deren Kanten häufig abgestumpft sind. Das saure Silbersalz bildet charakteristische, dicke, kurze, hexagonale Nadeln, ist wl. in W., ll. in verd. HNO_3 oder Essigsäure u. in NH_3. Das neutrale Silbersalz wird am besten erhalten durch Lsg. des sauren Salzes in sehr verd. HNO_3

und Zusatz von Silbernitrat u. NH_3; es ist wasserfrei u. bildet farblose rhombische Tafeln mit einem Winkel von 60°. Durch Licht wird es nicht geschwärzt. Es ist fast unl. in W., l. in HNO_3 u. NH_3. Beim langsamen Erhitzen auf Rotglut entsteht etwas metallisches Silber u. ein gelbes, in NH_3 l. Glas, welches vielleicht das Silbersalz der *Pyrimidophosphorsäure*, $NH<^{PO(OH)_2}_{PO(OH)_2}$ ist. — Amidophosphate können auch durch Einw. von NH_3-Gas auf neutrales Silberphosphat dargestellt werden. Darüber und über die Bildung anderer organischer Amide nach dieser Methode wird der Vf. später berichten. Aufser den beschriebenen Salzen wurden noch neutrale und saure Amidophosphate von Mn, Zn, Co, Ni, Fe^{II}, Fe^{III}, Al, Cr, Cu, Hg, Cd und Pb dargestellt. (AmCh. **15**. 198—214. März. U. S. Geolog. Survey.) BODLÄNDER.

H. L. Wheeler, *Über die Doppelhaloide von Tellur mit Kalium, Rubidium und Cäsium.* Die Doppelchloride wurden durch Vermischen der salzsauren Lsg. von Tellurchlorid mit den Alkalichloriden bereitet. Wenn nicht HCl im Überschufs vorhanden ist, fällt tellurige Säure aus. In W. zers. sich die Salze unter Abscheidung von telluriger Säure. In verd. HCl sind sie leichter l. als in konz. Aus konz. Lsgg. von Tellurchlorid oder Alkalichlorid können die Salze umkrystallisiert werden; sie haben hellgelbe Farbe. Es wurden dargestellt: $2CsCl.TeCl_4$, $2RbCl.TeCl_4$ und $2KCl.TeCl_4$. Alle drei Salze krystallisieren wasserfrei in regulären Oktaedern. 100 Teile HCl, D. 1,2, lösen bei 22°, 0,34 Teile des Rubidium- und 0,05 Teile des Cäsiumdoppelsalzes, 100 Teile HCl, D. 1,05 l. 13,09, resp. 0,78 Teile der Salze. Die wasserfreien Doppelbromide krystallisieren in regulären Oktaedern von roter Farbe. Von dem Cäsiumtellurbromid, $2CsBr.TeBr_4$, werden bei 22° 0,02 Teile durch 100 Teile HBr, D. 1,49, und 0,13 Teile durch 10 Teile HBr, D. 1,08 gelöst. Das Rubidiumdoppelsalz, $2RbBr.TeBr_4$, ist dem vorigen ähnlich, u. es lösen sich in 100 Teilen der verdünnteren Säure 0,25, in 100 Teilen der konz. 3,88 Teile des Doppelsalzes bei 22°. Beide Salze konnten nur wasserfrei dargestellt werden; dagegen bildet das Kaliumdoppelsalz wasserfreie, reguläre Krystalle der Zus. $2KBr.TeBr_4$ und wasserhaltige, rhombische Krystalle. Die letzteren, welche krystallographisch von BAKER u. GRAILICH und LANG untersucht worden sind, enthalten nicht drei, sondern 2 Mol. W., haben also die Zus. $2KBr.TeCl_4.2H_2O$. Die wasserfreien Krystalle scheiden sich aus h. Lsgg. beim Erkalten, die wasserhaltigen aus Lsgg. ab, die bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Bei 22° lösen 100 Teile HBr, D. 1,49, 6,57, 100 Teile, D. 1,08, 62,90 Teile des wasserfreien Salzes. Die Doppeljodide sind sämtlich schwarz. Das Cäsium- und das Rubidiumdoppelsalz, $2CsJ.TeJ_4$ u. $2RbJ.TeJ_4$, sind wasserfrei. Sie fallen als amorphe unl. Ndd. aus, wenn man zu einer Lsg. von telluriger Säure in Jodwasserstoff CsCl oder RbCl fügt. Das Rubidiumdoppelsalz ist in der h. Mutterlauge etwas l. und kann daraus in mkr. Krystallen erhalten werden. Das *Kaliumdoppelsalz*, $2KJ.TeJ_4.2H_2O$, konnte nur wasserhaltig gewonnen werden; es bildet lange schwarze *monokline* Prismen, $a : b : c = 0{,}7047 : 1 : 0{,}5688$; β 59° 7′ 16″.

Die Doppelchloride sind am leichtesten, die entsprechenden Doppeljodide am schwersten l. Bei gleichem Halogen nimmt die Löslichkeit der Doppelsalze vom Kalium zum Rubidium zum Cäsium ab, und dies gilt ebenso für wss., wie für alkoh. Lsgg. (Sil. [3.] **45**. 267—79. Sheffield.) BODLÄNDER.

Lecoq de Boisbaudran, *Samarium.* Vf. teilt neuere spektroskopische Beobachtungen mit, die er an einem hinreichend reinen, aber nicht fraktionierten Samarin angestellt hat. (Cr. **116**. 674—77. [27/3.*].) SACHSSE.

W. Lapraik, *Über die Absorptionsspektra einiger Chromverbindungen.* Hinsichtlich der spektroskopischen Beziehungen zwischen den zusammengesetzten Salzen der Oxalsäure mit Chrom und diesem nahestehenden Metallen, ferner zwischen Verbb. aus Chromhydroxyd und verschiedenen organischen Säuren etc. wurden folgende Resultate erhalten:

1. Die Absorptionsspektren der Salze der Formel $M_6'Cr_2(C_2O_4)_6$ sind in Lsg. und in festem Zustande dieselben, nur sind bei einem und demselben Salze die Bänder in letzterem Falle nach dem weniger brechbaren Ende verschoben. — Untersucht wurden: a. *Kaliumchromoxalat*, $K_6Cr_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ (blaue und rote Krystalle). — b. *Silberchromoxalat*, $Ag_6Cr_2(C_2O_4)_6 + H_2O$ (Säulen). — c. *Bariumchromoxalat*, $Ba_3Cr_2(C_2O_4)_6 + H_2O$. — d. $K_2Ca_2Cr_2(C_2O_4)_6 + 8H_2O$ (HARTLEY). — e. $K_2(NH_4)_4Cr_2(C_2O_4)_6 + 5H_2O$.

2. Aus Chromtrioxyd (frei von H_2SO_4) und Oxalsäure dargestelltes *Chromoxalat*, $Cr_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (rötlich blau, fast schwarz, wasserfrei, tief grün, ll. in W.), gibt ein von dem der Doppelsalze verschiedenes Spektrum.

3. Chromoxalatlsg. mit einem kleinen Überschufs von Oxalsäure giebt dasselbe Absorptionsspektrum wie CROFT's Salzlsg. — $K_2Cr_2(C_2O_4)_4$; bei grofsem Oxalsäureüberschufs dagegen zeigt sich ein jenem der Salze, $M_6'Cr_2(C_2O_4)_6$, identisches Absorptionsspektrum, und existiert demnach eine Wasserstoffverb. $H_6Cr_2(C_2O_4)_6$ in Lsg.

4. Die entsprechenden Oxalate des Eisens: *Ammoniumferrioxalat*, $(NH_4)_6Fe_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$, *Kaliumeisenoxalat*, $K_6Fe_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$, des Mangans: *Kaliummanganoxalat*, $K_6Mn_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$, und des Kobalts: *Kaliumkobaltoxalat*, $K_6Co_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ (KEHRMANN und PICKERSGILL **91**. II. 525) geben keine analogen Absorptionsspektra.

5. *Kaliumchrommalonat*, $K_6Cr_2(C_3H_2O_4)_6 + 6H_2O$ (intensiv grüne Krystalle, ll. in W., unl. in A., dichroitisch grün und blau), zeigt ein verschiedenes, jedoch ähnliches Absorptionsspektrum, wie die entsprechenden Chromdoppeloxalate.

6. Die Absorptionsspektra der Lösungen von Chromhydroxyd in fetten Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Heptylsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Tribromessigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Trichlormilchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Isäthionsäure) sind in ihrem Charakter ähnlich, jedoch zeigen sich die Absorptionsbänder mit dem Wachsen des Molekulargewichtes der Säuren nach dem weniger brechbaren Ende verschoben.

7. Das Band 710—692 ist mit Ausnahme des Kaliumchromcyanids, $K_6Cr_2(CN)_{12}$, in allen untersuchten Chromverbb. vorhanden, liegt aber nicht immer an ganz identischen Stellen.

8. In allen Chromverbb. findet sich die breite Absorption in dem Grün in der Nähe von 650—550, und zwar in manchen Verbb., z. B. bei der Chromhydroxydlsg. in überschüssiger Phosphorsäure mehr nach dem roten Ende des Spektrums, in anderen Verbb., z. B. bei den Salzen der Chromammoniumbasen, mehr nach dem blauen Ende verschoben. Bei Kaliumchromcyanid erscheint die Absorption als eine Reihe von Bändern.

9. Die Salze mit der Gruppe ($Cr_2 10NH_3$) geben bei 674 ein Absorptionsband, z. B. die Verbb. *Chloropurpureochromchlorid*, $Cl_2[Cr_2 10NH_3]Cl_4$, *Xanthochromchlorid*, $(NO_2)_2[Cr_2 10NH_3]Cl_4$, *Rhodochromchlorid*, $(HO)[Cr_2 10NH_3]Cl_5 + H_2O$. — *Luteochromnitrat*, $[Cr_2 12NH_3](NO_3)_6$, welches die Gruppe ($Cr_2 10NH_3$) nicht besitzt, zeigt auch nicht dieses Absorptionsband. — In der beigegebenen Tabelle I sind die Wellenlängen der Absorptionsstreifen angegeben, und in der Tabelle II die Absorptionsspektra gezeichnet. (Jpr. [2.] **47**. 305—42. 16/3. [Dez. 1891.] London.) WACHTER.

Eleanor Field, *Über die Reaktionen von Alkalihaloiden mit Blei- und Wismuthaloiden.* Kocht man einen Teil irgend eines *Bleihaloids* mit 30 Teilen Kalium- oder Ammoniumjodid und 75 Teilen W., so entstehen hellgelbe Nadeln der Zus. $3PbJ_2.4KJ$, resp. $3PbJ_2.4NH_4J$. Kocht man einen Teil Bleijodid mit sechs Teilen Kalium- oder Ammoniumjodid und 50 Teilen W., so entsteht Bleijodochlorid, $PbJCl$. Kocht man 5 Teile Bleichlorid mit einen Teil Kalium- oder Ammoniumjodid und

250 Teilen W., so entstehen Bleijodochloride der Zus. $PbJ_2.3PbCl_2$ und $PbJ_2.5PbCl$. Bei Anwendung von Bleibromid statt Bleijodid entsteht ein Jodobromid, $PbJ_2.2PbBr_2$. Diese Ergebnisse zeigen, daſs bei groſsem Überschuſs von Alkalijodid alle Bleihaloide in das Jodid umgewandelt werden, und daſs dieses Doppelsalze bildet. Bei Anwendung von weniger Alkalihaloid enthält das Produkt beide Halogene und ist frei von Alkalihaloiden. Die Zus. der Prodd. hängt mehr von den relativen Mengen der einwirkenden Haloide als von der Natur der Metalle und Halogene ab.

Von Wismutverbb. wird der Körper $BiBrCl_4K_2$ durch Auflösung von 1 Mol. Bromkalium und 1 Mol. Chlorwismut erhalten. Aus einer Lsg. gleicher Moleküle Bromwismut und Chlorkalium entsteht der Körper $BiClBr_4K_2$. Aus einer Lsg. sowohl von gleichen Molekülen Chlorwismut und Bromammonium als auch von Bromwismut und Chlorammonium entsteht immer der Körper $BiCl_2Br_3(NH_4)_2$. Die Zus. des Prodd. ist also beim Wismut nicht nur von der Menge der einwirkenden Substanzen, sondern auch von ihrer Zus. abhängig. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 157. 30/3.) Bodländer.

Organische Chemie.

E. Sorel, *Die Dest. von Gemengen von Alkohol u. Wasser.* Man wendet allgemein die Tabelle von Gröning an, um die Zus. der Dämpfe zu finden, die sich aus einem Gemisch von A. u. W. beim Sieden entwickeln. Dieselbe führt indes zu Folgerungen, die sich bei groſsen industriellen Apparaten nicht bestätigen. Diese Verschiedenheiten können nach dem Vf. auf den Einfluſs der Ausstrahlung der Wände beruhen. Die Wände werden durch die Ausstrahlung auf eine niederere Temperatur gebracht und kondensieren eine mehr oder weniger beträchtliche Menge der Dämpfe. In einer einfachen Retorte ist thatsächlich im Laufe der Dest. ein beträchtlicher Unterschied in der Zus. der sd. Fl. und der Fl., die an den Wandungen herabrieselt. Vf. hat sich davon durch Anwendung eines kupfernen Cylinders als Destillationsgefäſs überzeugt, der in halber Höhe inwendig mit einer geneigten Rinne versehen war, die nach auſsen zu durch eine Röhre die kondensierte Fl. abführte. Bei einer äuſseren Temperatur von 18° erhielt Vf. die folgenden Resultate:

Siedende Fl.	3,9	7,1	13	17,9	26,7	35,7	43,4	60,9°	Gay-Lussac
An den Wänden kondensierte Fl.	8,8	14	29	37	52,3	60,6	67,4	76	„ „

Bis zu ungefähr 25° Gay-Lussac hat also die an den Wänden herabrieselnde Fl. ungefähr den doppelten Gehalt als die Versuchflüssigkeit.

Vf. hat daher eine Reihe von Verss. unternommen, bei denen die Strahlung dadurch verhindert wurde, daſs die Retorte ganz in einem Salzbade oder in Glycerin erhitzt wurde. Jeder Vers. wurde mit 2 l eines Gemisches von A. u. W. angestellt, und das Destillat wurde in Portionen von je 200 ccm aufgefangen. Aus dem D. dieser Fl. konnte man ihre Zus. u. folglich auch die der übrigen Fl. ableiten. Trägt man auf die Abscissenaxe die dest. Volume, auf die Ordinaten den Gehalt der übrig bleibenden Fl., so hat man daraus die Kurve der Erschöpfung der Versuchsflüssigkeit. Nennt man V das übrigbleibende Volum in dem gewählten Augenblick, a den Gehalt Gay-Lussac in der Fl., U den Gehalt Gay-Lussac in der dest. Fl., so ist klar, daſs man in jedem Augenblicke hat:

$$Va = (V-dV)(a-da) + dVU$$

$$U = a + V\frac{da}{dA}.$$

Der Wert von U leitet sich also unmittelbar aus der Erschöpfungskurve ab durch die Messung des Winkelkoeffizienten der Tangente, und man hat so viel Bestätigungen,

wie man Erschöpfungskurven hat. Vf. hat die folgende Tabelle erhalten, die er mit der GRÖNING'schen Tabelle in Vergleich stellt. Die Zahlen bedeuten Grade GAY-LUSSAC.

Sd. A.	Dampf nach GRÖNING	Dampf nach SOREL	Differenz	Sd. A.	Dampf nach GRÖNING	Dampf nach SOREL	Differenz
0	0	0	0	55	86,2	76,54	9,66
5	43,4	35,75	7,65	60	87,3	78,17	9,13
10	57,2	51,00	6,20	65	88,2	79,92	8,28
15	65,4	61,50	3,90	70	89,0	81,85	7,15
20	71,3	66,20	5,10	75	89,8	84,10	5,70
25	75,1	67,95	7,15	80	90,6	86,49	4,11
30	78,1	69,26	8,84	85	91,5	89,05	2,45
35	80,5	70,60	9,90	90	92,6	91,80	0,80
40	82,3	71,95	10,35	95	95,4	95,05	0,35
45	83,8	73,45	10,35	97,6	97,6	97,60	0,00
50	85,1	74,95	10,15				

Die Kurve, die nach diesen Verss. den Wert von U als Funktion von a giebt, hat die Eigentümlichkeit, daſs sie nach einem sehr raschen Ansteigen von 0° bis zu 20°, zwischen 25—65° fast genau übergeht in die Gerade:

$$U = a \times 0{,}2975 + 59{,}86.$$

(Cr. **116**. 693—95. [27/3.*].) SACHSSE.

Oskar von Grossmann, *Über die Oxydationsprodukte der Behenolsäure* Palmitol-, Stearol- und Behenolsäure werden durch rauch. HNO_3 angeblich teilweise zu Palmitoxylsäure etc. oxydiert, teilweise in eine zweibasische und eine Aldehydsäure gespalten. LIMPACH hat aber aus Stearolsäure nur Stearoxylsäure und Azelaïnsäure, aber keine Aldehydsäure erhalten. Oxydiert man nach Vf. Behenolsäure durch rote rauch HNO_3, so erhält man ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl, das fast ganz aus *Pelargonsäure* besteht, während das nichtflüchtige Produkt aus wenig *Behenoxylsäure* und hauptsächlich aus *Brassylsäure* besteht, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus grüner rauch. HNO_3 rein gewonnen wurde, sie hat F. 112°, ihre Formel ist $C_{13}H_{24}O_4$. Beschrieben sind: $C_{13}H_{22}BaO_4 + 2H_2O$; $C_{13}H_{22}CaO_4 + H_2O$; $(C_{13}H_{22}CuO_4)_2 + H_2O$; $C_{13}H_{22}Ag_2O$.

Ferner entsteht auch *Arachinsäure*, die sich mit der Behenoxylsäure nach dem Abdestillieren der Pelargonsäure abscheidet und von ihr durch PAe., in dem sie l. ist, getrennt wird. Wegen der Spaltung in Pelargonsäure und Brassylsäure muſs der Behenoxylsäure die Formel $CH_3(CH_2)_7.CO.CO.(CH_2)_{11}.COOH$ zukommen. Bei einem quantitativ durchgeführten Vers. wurde erhalten vom Gewicht der Behenolsäure: 25% Pelargonsäure, 31% Brassylsäure, 33,3% Arachinsäure und 3% Behenoxylsäure. (B. **26**. 639—49. 27/3. [13/3.] Leipzig.) WAGNER.

Perry Frankland und **John Mac Gregor**, *Die Äther der aktiven und inaktiven Glycerinsäure*. Die Methyl-, Äthyl-, Normalpropyl- und Normalbutyläther der inaktiven und linksdrehenden Glycerinsäure wurden durch Erhitzung der Säuren mit einem Überschuſs der Alkohole im geschlossenen Rohre auf 180° und fraktionierte Dest. unter stark vermindertem Druck dargestellt. Bei den sekundären Alkoholen gab diese Methode ungenügende Resultate, und es wurden deshab die Äther des Isopropyl- und des sekundären Butylalkohols durch Sättigung des Gemisches von Säure und A. mit HCl-Gas und fraktionierte Dest. bereitet. Ebenso wurde auch der Isobutyläther dargestellt. Die Leichtigkeit der Ätherbildung war bei den primären gröſser als bei den sekundären Alkoholen, und von dem tertiären Butylalkohol konnte über-

haupt kein Ä. dargestellt werden. Bei dem Vers., den letzteren zu bereiten, wurde nur ein weifses Pulver erhalten, das *Anhydrid der Glycerinsäure*, und dieses bildet sich auch bei der Darst. des Ä. der sekundären Alkohole. Der Äthyläther der aktiven Glycerinsäure wies, nach beiden Methoden bereitet, dieselben Eigenschaften auf, woraus hervorgeht, dafs die Erhitzung auf 180° die Eigenschaften der Produkte nicht modifiziert. Die Tabelle giebt die Beobachtungen über Dichte und Drehungsvermögen der Äther.

Äther der inaktiven Glycerinsäure.

Äther	D^{15}_{15}.	Differenz	K.
Methyl	1,2814	0,0905	119—120° (14 mm)
Äthyl	1,1909	0,0456	120—121° (14 mm)
Normalpropyl . . .	1,1453		126—127° (14 mm)
Isobutyl	1,1024		128—130° (13 mm)

Äther der linksdrehenden Glycerinsäure.

Äther	D^{15}_{15}.	Diff.	$[\alpha]_D$	Molekular-Drehung	Daraus abgeleitete Drehung der Glycerinsäure $C_5H_8O_4$	K.
Methyl	1,2798	0,0877	— 4,80°	— 5,76°	— 5,43°	120° (13 mm)
Äthyl	1,1921	0,0473	— 9,18°	— 12,30°	—11,60°	
Normalpropyl .	1,1448		—12,94°	—19,15°	—18,07°	
Isopropyl . . .	1,1303	0,0293	—11,82°	— 17,49°	—16,50°	114—116° (13 mm)
Normalbutyl .	1,1155		—11,02°	— 17,85°	—16,84°	131—139° (14 mm)
Isobutyl	1,1051	0,0252	—14,23°	— 23,05°	—21,75°	
Sekundärbutyl	1,1052		—10,58°	—17,14°	—16,17°	123—126° (13,5 mm)

Die Molekulardrehung nimmt regelmäfsig vom Methyl- zum Äthyl-, Normalpropyl- und Isobutylalkohol zu. Die Veränderung der Drehung bei Eintritt von CH_2 ist bei den Äthern der Weinsäure eine sehr ähnliche. Während in den ersten drei Gliedern das Drehungsvermögen entsprechend der Regel von Guye u. Crum Brown mit dem Gewicht der mit dem asymmetrischen C-Atom verbundenen Gruppen wächst, zeigen sich Unregelmäfsigkeiten in den höheren Gliedern, u. ein Vergleich der Äthyläther der Glycerinsäure u. der aktiven Milchs. lehrt, dafs die Drehung aufser durch die Gröfse auch durch die Beschaffenheit der Gruppen beeinflufst wird. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 156. 30/3.) Bodländer.

Otto Büchner, *Beitrag zur Kenntnis der Trichlorbrenztraubensäure.* Vf. erhielt die Verb. aus Chlorfumarsäure in wss. Lsg. (1:6) durch Chlor. Man leitet im Dunkeln u. in der Kälte Chlor ein, läfst bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen u. wiederholt dies so lange, als Entfärbung eintritt. Die Säure — identisch mit Isotrichlortriglycerinsäure — wird durch Alkali bei gewöhnlicher Temperatur glatt in Chlf. u. Oxals. gespalten, bei der Reduktion mit Sn u. HCl entsteht Milchs.; Phenylhydrazon oder Oxim waren nicht zu erhalten, da Spaltung in Chlf. und Oxalsäure selbst durch die essigsauren Salze von Phenylhydrazin und Hydroxylamin erfolgte. Der Äthylester, $C_5H_5Cl_3O_3$, K_{21}. 110°, kann 1 Mol. W. aufnehmen. (B. **26**. 656—58. 27/3. [13/3.] Leipzig. Wislicenus Univ.-Lab.) Wagner.

Henry B. Hill u. **Walter S. Hendrixson**, *Über Chlorsulfobrenzschleimsäuren.* Hill u. Palmer haben (**88**. 1408) die Bromsulfobrenzschleimsäuren untersucht; da

die Chlorbrenzschleimsäuren sich nach HILL und JACKSON (90. I. 674) in manchen Beziehungen von den Brombrenzschleimsäuren verschieden verhalten, so wurde auch die Einw. rauchender H_2SO_4 auf jene geprüft. β-Chlorbrenzschleimsäure wurde durch Reduktion von $\beta\gamma$-Dichlorbrenzschleimsäure mittels 1%igen Natriumamalgams dargestellt und in rauchender H_2SO_4, D. 1,95, gelöst. Die freie *β-Chlor-δ-sulfobrenzschleimsäure* bildet halbkugelige, radialstrahlige Massen. Von dem Bariumsalz, $BaC_5HClSO_6.4H_2O$, sind 1,87 Teile wasserfreies Salz in 100 Teilen der Lsg. enthalten. Das Bleisalz hat 4, das Kaliumsalz 1 Mol. W. Die Entfernung des Chlors durch Reduktionsmittel gelang nicht. Natriumamalgam entfernt die Sulfogruppe, und da der Versuch mit δ- und β-Sulfobrenzschleimsäure ergab, daſs nur aus der ersteren die Sulfogruppe leicht durch Natrium eliminiert wird, so ist es wahrscheinlich, daſs auch in der beschriebenen Sulfochlorbrenzschleimsäure die Sulfogruppe δ-Stellung hat. Brom wirkt auf das Bariumsalz der Säure in wss. Lsg. ein, indem Bariumsulfat ausgeschieden und Chlorfumarsäure gebildet wird. Durch rauchende HNO_3 wird die Chlorsulfobrenzschleimsäure in *β-Chlor-δ-nitrobrenzschleimsäure*, $C_5H_2ClNO_6.H_2O$, verwandelt, die wasserfrei bei 140—141° schm.

$\beta\gamma$-Dichlorbrenzschleimsäure bildet bei Lsg. in rauchender H_2SO_4 *$\beta\gamma$-Dichlor-δ-sulfobrenzschleimsäure*, deren Bariumsalz 5, deren Bleisalz 3, und deren Kaliumsalz 1 Mol. W. enthält. 100 Teile der bei 18° ges. Lsg. des Bariumsalzes enthalten 9,975 Teile wasserfreien Salzes. Brom scheidet aus der Lsg. Bariumsulfat u. CO_2 aus, und Dichlormaleïnsäure entsteht. δ-Chlorbrenzschleimsäure bildet mit rauchender H_2SO_4 *β-Sulfo-δ-chlorbrenzschleimsäure*, von welcher das neutrale Bariumsalz, dessen bei 18° gesättigte Lsg. 1,70% an wasserfreiem Salz enthält, mit 5, das saure Bariumsalz, dessen bei 20° gesättigte Lsg. 7,235% an wasserfreiem Salz enthält, mit 4, das Calciumsalz mit 2, das Bleisalz mit 1 Mol. W., u. das Kaliumsalz wasserfrei krystallisiert. Durch Reduktion der Säure mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lsg. wurde das Chlor entfernt und β-Sulfobrenzschleimsäure dargestellt. Bringt man in eine Lsg. des Bariumsalzes der Sulfochlorbrenzschleimsäure einen Überschuſs von Brom, so entsteht Sulfofumarsäure, während beim Durchleiten von einem Molekül Bromdampf *$\alpha\alpha$-Chlorbromfurfuran-β-sulfosäure* entsteht. Deren Bariumsalz, $Ba(C_4HClBrSO_4)_2.H_2O$, giebt eine bei 18° gesättigte Lsg. mit 4,285% an wasserfreiem Salz, das Calciumsalz hat 2, das Bleisalz 1 Mol. W., u. das Kaliumsalz ist wasserfrei. Eine entsprechende Dichlorfurfuransulfosäure wurde nicht in reinem Zustande erhalten, HNO_3 bildet mit β-Sulfo-δ-chlorbrenzschleimsäure keine Nitrosäure, sondern hauptsächlich Sulfofumarsäure. (AmCh. **15**. 145—58. März. Harvard College.) BODLÄNDER.

Henry B. Hill und **Walter L. Jennings**, *Über gewisse Produkte der trockenen Destillation von Holz: Methylfurfurol und Methylbrenzschleimsäure.* Wie HILL (**89**. I. 508) gezeigt hat, entsteht bei der trockenen Destillation von Holz neben viel Furfurol auch *Methylfurfurol.* Dasselbe wurde aus den höheren Fraktionen des Rohprod. durch Destillation aus Kupferretorten mit aufgesetztem HEMPEL'schen Rohr abgeschieden; K_{760}. ist 187° (korr.), D. $^{18}_4$ ist 1,1072. Es ist frisch destilliert ein fast farbloses, neutrales Öl, welches ähnlich wie Furfurol riecht, allmählich saure Rk. annimmt und sich dunkel färbt. Mit Natriumdisulfit giebt es eine krystallisierte, in 2—3 Teilen W. l. Verb.; die durch SO_2 entfärbte Rosanilinlösung wird durch reines Methylfurfurol nur schwach gefärbt, Diazobenzolsulfosäure giebt mit Methylfurfurol die nämliche Rk. wie mit Furfurol, Anilinacetatpapier wird erst nach einiger Zeit durch Methylfurfurol orange gefärbt. Die Verb. mit Phenylhydrazin ist eine Fl. und wurde nicht näher untersucht. Mit NH_3 entsteht *Methylfurfuramid*, $C_{18}H_{18}N_2O_2$, F. 86°. Das Rohprod. der trockenen Destillation von Eichenholz enthält 60% Furfurol, 2% Methylfurfurol u. auſserdem *Guajakol* u. ein bei 210—22° sd., in Natronlauge nicht l., nicht näher untersuchtes Öl. Das Guajakol hat K. 202°; das aus ihm

dargestellte Tribromid, $C_7H_5Br_3O_2$, hat F. 115—116° u. scheint mit dem von TIEMANN u. KOPPE dargestellten Prod. identisch zu sein, wiewohl diese einen vielleicht durch Verunreinigungen bedingten, um 14° niedrigeren F. angeben. Durch Erhitzen mit HCl auf 170—180° wurde aus dem Guajakol Brenzkatechin, F. 103—104°, K. 240—242° dargestellt.

Durch Erhitzung von 10 g Methylfurfurol mit 50 g in 800 ccm h. W. suspendiertem Silberoxyd wurde Methylfurfurol fast vollständig in *Methylbrenzschleimsäure* übergeführt. Dieselbe, $C_6H_6O_3$, hat F. 108—109°, und die bei 20° gesättigte Lsg. enthält 1,89% der Säure. Von den Salzen ist das Bariumsalz wasserfrei, und die bei 19,6° gesättigte Lsg. enthält 22,60%, die bei 98° gesättigte Lsg. 20,85% des Salzes. Das Calciumsalz hat 2 Mol. W., und 12,70 Teile des wasserfreien Salzes sind in 100 Teilen der bei 20,2° gesättigten Lsg. enthalten. Das Silbersalz ist wasserfrei und swl. in k. und h. W., das Natrium- und Kaliumsalz sind wasserfrei und sll. in W. Der Äthyläther, $C_6H_5O_3C_2H_5$, bildet eine Fl. vom K_{766}. 213—214° (korr.). Durch wss. NH_3 wird er leicht in Methylpyromucamid, $C_6H_5O_2NH_2$, F. 131°, verwandelt. Durch Bromdampf wird Methylbrenzschleimsäure in *Acetacrylsäure*, $C_2H_2{<}^{COOH}_{COCH_3}$, übergeführt, welche mit der von WOLFF (**87**. 477) aus β-Bromlävulinsäure dargestellten Säure identisch ist. (Vgl. HILL und HENDRIXSON **90**. I. 675.) Es ist dadurch bewiesen, daſs die Methylgruppe der Methylbrenzschleimsäure δ-Stellung einnimmt. Durch rauchende H_2SO_4 wird Methylbrenzschleimsäure in *Sulfomethylbrenzschleimsäure* verwandelt, deren Bariumsalze bei Behandlung mit Brom kein Bariumsulfat abspalten, woraus hervorgeht, daſs die Sulfogruppe sich nicht in δ-Stellung befindet; dies spricht dafür, daſs die δ-Stellung anderweitig, nämlich durch die Methylgruppe, besetzt ist.

Bei Behandlung mit Brom giebt Brenzschleimsäure nur unter 0° ein Additionsprod., das *Methylbrenzschleimsäuretetrabromid*, $C_6H_6Br_4O_3$, welches bei 95° unter Zers. schm. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Brom substituierend auf ein Wasserstoffatom des Furfuranrings ein unter Bildung von *β(?)-Brommethylbrenzschleimsäure*, $C_6H_5BrO_3$, F. 150—151°, deren bei 21,4° gesättigte Lsg. 0,28% der Säure enthält. Die Stellung des Broms ist noch nicht sicher ermittelt. Das Bariumsalz enthält 4, das Calciumsalz 3 Mol. W.; Kalium- und Silbersalz sind wasserfrei. An wasserfreier Substanz enthält die gesättigte Lsg. des Bariumsalzes 0,50% bei 20,2°, die des Calciumsalzes bei 20° 0,40%. Durch Oxydation mit Brom wird Brommethylbrenzschleimsäure in eine Säure, $C_6H_5BrO_3$, F. 61°, verwandelt; daneben entsteht eine neutrale bromreiche, bei 90—91° schm. unl. Substanz. Läſst man Brom bei höherer Temperatur, beim K. von CS_2 oder Chlf., auf Methylbrenzschleimsäure einwirken, so wird hauptsächlich Wasserstoff der Methylgruppe angegriffen, und es entsteht *ω-Brommethylbrenzschleimsäure*, $C_6H_5BrO_3$, F. 147—148°, welche durch W. unter Abspaltung von HBr zers. und in *ω-Oxymethylbrenzschleimsäure*, $C_6H_6O_4$, F. 162—163° verwandelt wird. Auch die bei 150—151° schm. Brommethylbrenzschleimsäure nimmt bei höherer Temperatur Brom in die Seitenkette auf u. giebt *$\omega\beta$(?)-Dibrommethylbrenzschleimsäure*, $C_6H_4Br_2O_3$, F. 175°, die bei Behandlung mit W. das Brom in der Seitenkette gegen Hydroxyl austauscht und in *ω-Oxy-β(?)-brommethylbrenzschleimsäure*, $C_6H_5BrO_4$, übergeht; dieselbe krystallisiert aus einem Bzl.-A.-Gemisch wasserfrei, F. 153—154°, aus W. mit einem Mol. H_2O. (AmCh. **15**. 159—85. März. Harvard College.) BODLÄNDER.

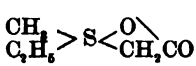
Robert Behrend und **Jakob Schmitz**, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton*. (Vorl. Mitt.) Mischt man Aceton allmählich unter Kühlung mit dem gleichen Vol. HNO_3 (1,37), der etwas rote, rauchende Säure zugesetzt ist, so entweicht N, CO, CO_2 und N_2O, u. man erhält eine gelbe Lsg., die, mit W. und Ä. behandelt

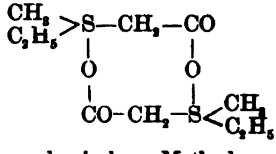
eine wss. Schicht, NH_3, Essigsäure und Oxalsäure enthaltend, und eine äth. Schicht liefert. Diese scheint wesentlich den *Salpetrigsäureester* eines *Oxyisonitrosoacetons*, $CH_3.CO.C:NOH$, ONO, ein in W. l. Öl, zu enthalten. HCl liefert Chlorisonitrosoaceton, $CH_3.CO.C:NOH.Cl$, F. 104,5—105,5°. Die wss. Lsg. des salpetrigsauren Esters giebt mit salzsaurem Hydroxylamin oder Phenylhydrazin Verbb. $C_5H_8N_2O_4$ u. $C_9H_{10}N_4O_3$, bernsteingelbe Prismen und Tafeln aus PAe., die sich bei 97—98°, bezw. 125° zersetzen. (B. **26**. 626—28. 27/3. [16/3.] Leipzig. I. Univ.Lab.) WAGNER.

F. Stanley Kipping, *Bildung des Ketons 2,6-Dimethyl-1-ketohexaphen aus Dimethylpimelinsäure.* Durch Destillation des Calciumsalzes der Dimethylpimelinsäure mit Natronkalk unter vermindertem Druck wurde ein Öl erhalten, das mit Natronkalk geschüttelt u. fraktioniert destilliert wurde. Bei 180° geht ein Keton der Zus. $C_9H_{14}O$ über, dessen Hydroxim, $C_9H_{14}:NOH$, aus PAe. in farblosen, bei 112° schm. Prismen krystallisiert und nach Campherhydroxim riecht. Das Keton ist wahrscheinlich ein Dimethylketohexamethylen, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH(CH_3)\end{matrix}>CO$; es hat einen pfefferminzartigen Geruch, welcher für die cyklischen Ketone dieser Klasse charakteristisch zu sein scheint. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 156—57. 30/3.) BODLÄNDER.

G. Carrara, *Isomere Thetine.* I. *Methyläthylthetin.* Die Annahme eines verschiedenen Wertes unter den Valenzen des Schwefels wäre zur Erklärung mancher Thatsachen sehr geeignet, entbehrt indes der sicheren Grundlage. Um einen Beitrag zur Lsg. dieser Aufgabe zu geben, ist der sicherste Weg die Darstellung von Verbb., in denen der Schwefel mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist, und die Untersuchung, ob nach verschiedenen Bildungsmethoden sich isomere Verbb. erhalten lassen. Zu diesem Zwecke hat Verfasser zunächst das *Methyläthylthetin* dargestellt. Die Thetine überhaupt sind den Sulfinen analoge Körper von der allgemeinen Formel $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>S<\begin{matrix}OH\\CH_2.COOH\end{matrix}$, von denen das erste Glied, das Dimethylthetin, schon (1878) von CRUM BROWN u. LETTS erhalten worden ist, indem sie Bromessigsäure auf Methylsulfid wirken liefsen u. dann das Prod. mit Silberoxyd behandelten. Vf. liefs äquimolekulare Mengen von Bromessigsäure und Äthylmethylsulfid auf einander wirken und erhielt dabei zunächst das *Methyläthylthetinbromid*, $C_5H_{11}SO_2Br$, sehr zerfliefsliche Krystalle von saurer Rk. Analog den Sulfinen geben die Thetine Chloroplatinate. Man behandelt das Bromid in wss. Lsg. mit frisch gefälltem Chlorsilber bis zur Entfernung des Broms u. fällt dann die konz. Lsg. des Chlorids mit einer äther.-alkoh. Lsg. von Platinchlorid. Die Verb. hat die Zus. $(C_5H_{11}O_2SCl)_2.PtCl_4$ u. schm. unter Zers. bei 167°. Nach den krystallographischen Bestimmungen von PANEBIANCO u. BILLOWS gehören die Krystalle dem trimetrischen Systeme an.

Behandelt man das Bromid mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man nicht das Methyläthylthetin, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>S<\begin{matrix}OH\\CH_2.COOH\end{matrix}$, sondern eine weifse, krystallinische, zerfliefsliche u. gegen Lackmus neutrale M., die ein Anhydrid, $C_5H_{10}SO_2$, darstellt, das entweder die einfache Formel I oder die verdoppelte Formell II haben kann:





Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode spricht indes für die Formel I. (RAL. **2**. I. 180—86. [19/2.*].) SACHSSE.

Felix Lengfeld u. **Julius Stieglitz**, *Derivate von Stickstoffhalogenverbindungen. Erste Mitteilung.* Um substituierte Hydroxylamine und Hydrothiamine zu erhalten,

soll die Einw. von Verb. ROMe und RSMe auf HalNR und von ROHal u. RSHal auf MeNR geprüft werden. Ihre vorläufigen Ergebnisse teilen die Vff. mit Rücksicht auf die Arbeit von SELIWANOW (S. 306) mit. *Succinimidbromid*, $\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>NBr$ oder $\begin{matrix}CH_2—C—O—Br\\|\quad\quad>N\\CH_2—CO\end{matrix}$, wurde durch Einw. von Brom auf eine gekühlte Lsg. von Succinimid in Ätznatron in Form kurzer, quadratischer Säulen mit Pyramide, F. 177,5—178,5°, erhalten. Es wurde erwartet, daſs es mit Natriumalkylat unter Bildung von $\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>NOR$ und NaBr reagieren würde. Die Rk. verläuft aber anders und verschieden in verd. Lsg. von Natrium in Methylalkohol, als in konz. Lsg. In verd. Lsg. entsteht eine bei 33,5° schm. Verb. der Formel $C_6H_{11}NO_4$ (auch kryoskopisch festgestellt), die nach der Gleichung entstanden ist:

$$C_2H_4(CO)_2NBr + NaOCH_3 + HOCH_3 = C_6H_{11}NO_4 + NaBr,$$

u. vermutlich die Konstitution $CO_2CH_3.CH_2CH_2.CONH.OCH_3$ besitzt. Beim Schütteln mit Kalkmilch entsteht das Calciumsalz einer Säure $C_5H_7NO_4$, die F. 77—77,5° besitzt und in W. und organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg., ll. ist. In konz., methylalkoholischer Lsg. bildet Succinimidbromid mit Natriummethylat neben wenig von der Verb. $C_6H_{11}NO_4$ die in sternförmigen, nadeligen Aggregaten vom F. 65,5° krystallisierende Verb. $C_{10}H_{16}N_2O_6$ (kryoskop. in wss. Lsg. bestimmt, die Bzl.-Lsg. gab höhere Werte). Wahrscheinlich bildet sich zuerst die Natriumverb. des Succinimids, und mit dieser reagiert das Bromid ähnlich, wie mit Natriummethylat in verd. Lsg.:

$$C_2H_4(CO)_2NBr + C_2H_4(CO)_2NNa + 2CH_3OH = NaBr + C_{10}H_{16}O_6N_2.$$

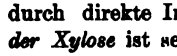
Bei Behandlung mit konz. HCl zerfällt die Verb. $C_{10}H_{16}O_6N_2$ in Bernsteinsäure und eine neue, bei 272° unter Zers. schm. Substanz $C_4H_6O_2N_2$ (auch ebullioskopisch festgestellt). Die Verb. ist in k. W. wl., swl. in konz. A., Chlf., Ä. etc. Sie reagiert neutral und wird durch Erhitzung mit HCl auf 150° nicht zersetzt. Sie entsteht aus der Verb. $C_{10}H_{16}N_2O_6$, auch durch Kochen mit 1 Mol. Natriummethylat in methylalkoholischer Lsg. Wahrscheinlich sind in der Verb. $C_{10}H_{16}N_2O_6$ die beiden Bernsteinsäurereste durch den Stickstoff zusammengehalten, und die Verbb. sind vielleicht Derivate des Hydroxylamins oder des Hydrazins. (AmCh. **15**. 215—22. März. Chicago.) BODLÄNDER.

Wilhelm Traube, *Über das Amid und Imid der Schwefelsäure.* Die Darst. des reinen Sulfamids aus SO_2Cl_2 und NH_3 wird ausführlich beschrieben, man l. den Nd. in W., säuert stark mit HNO_3 an, fällt mit $AgNO_3$ das Cl, neutralisiert und fällt nun Sulfimidsilber durch $AgNO_3$ und dann nach Alkalizusatz das Sulfamidsilber. Zur Reinigung zersetzt man durch die berechnete Menge HCl, filtriert, neutralisiert mit NH_3 und fällt wieder mit $AgNO_3$. Der Nd. wird durch die berechnete Menge HCl zersetzt und die Fl. bei höchstens 40°, zuletzt im Vakuum verdampft. Sulfamid, $SO_2(NH_2)_2$, hat F. 81°, durch Alkali entsteht Sulfaminsäure. Sulfimid kann aus dem oben erwähnten Sulfimidsilber, dem aber noch ein anderes Ag-Salz beigemischt ist, erhalten werden, auſserdem durch Erhitzen von Sulfamid auf 200—210°. Beschrieben sind ferner SO_2NK, SO_2NNa, SO_2NNH_4 u. $(SON)_2Ba + 2H_2O$, alle diese in W. ll. (B. **26**. 607—13. 27/3. [10/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

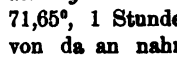
Ludwig Wolff, *Über das Pyrazin.* Ausgehend von der Pyrazintetracarbonsäure (**87**. 477) hat Vf. die Di- und Monocarbonsäure, sowie das Pyrazin selbst dargestellt. Durch Reduktion des Pyrazins und Tetramethylpyrazins entstehen Piperazine, aus letzterem HOFMANN's *Diäthylendiamin. Pyrazintetracarbonsäure*, $C_4N_2(COOH)_4 +$

H_2O, Blättchen, F. 204—205°. *Pyrazindicarbonsäure*, $C_4N_2H_2(COOH)_2 + 2H_2O$, Prismen aus sd. W., aus dem zweifach sauren K-Salz der vorigen, *Pyrazincarbonsäure*, $C_4N_2H_3COOH$, entsteht bei rascher Dest. der Dicarbonsäure neben Pyrazin. Prismen aus W., *Pyrazin*, $C_4H_4N_2$, K_{720}. 115°, F. 55°, Prismen aus W., $C_4H_4N_2$, $C_6H_3(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 157°, $C_4H_4N_2$, $AuCl_3$, goldgelbe Blättchen, F. etwa 200°, $C_4H_4N_2$, $AgNO_3$, Prismen aus h. W., F. 257°. Durch Reduktion von Tetranitrylpyrazin entstehen stereoisomere Tetramethylpiperazine, von denen zwei isoliert wurden. *α-Tetramethylpiperazin*, $C_4H_6N_2(CH_3)_4 + 2H_2O$, Nadeln, F. 84°, wasserfrei, F. 86°, K. 171°. *β-Tetramethylpiperazin*, $C_4H_6N_2(CH_3)_4$, Öl, K. 176°. (B. **26**. 721—25. 27/3. [16/3.] Jena. Univ.-Lab.) WAGNER.

Emil Fischer, *Über Adonit, einen neuen Pentit.* Über die Eigenschaften der Verb. siehe S. 344. Bei der Oxydation mit verd. Hypobromitlsg. entsteht ein Zucker, dessen Osazon der Formel $C_5H_8O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, F. 147°, entspricht, also dem Xylit und l. Arabit, dem er aufserdem sehr ähnlich ist, isomer ist. Vom l. Arabit unterscheidet er sich durch Nichtaktivität auch nach Zusatz von Boraxlsg., inaktiver, racemischer Arabit liegt auch nicht vor, da mit Benzaldehyd der gut krystallisierende *Dibenzaladonit*, $C_5H_8O_5(CH.C_6H_5)_2$, Nadeln aus h. A., F. 164—165°, entsteht. Demnach



kommt dem Adonit die Formel $CH_2OH.C.C.C.CH_2OH$ zu, womit seine Bildung



durch Reduktion von *Ribose* im Einklang steht. (B. **26**. 633—39. 27/3. [13/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. E. Stone und **W. H. Test**, *Bemerkungen über Xylose.* Die Abfallauge, die bei der Darstellung von Strohpapier aus Stroh durch Kochen mit Ätzkalk fällt, sind ein gutes *Ausgangsmaterial zur Darstellung von Xylose.* Die Lauge hat D. 1,025 und hinterläfst beim Eindampfen 3,95% Rückstand, wovon 30,77% anorganisch sind. Aus der Lauge wird durch Ansäuern und Ausfällen mit A. 1% *Xylan* gefällt. Dieses giebt bei Destillation mit HCl ca. 46% Furfurol. Die Hydrolyse des Xylans nach der von WOHL beim Inulin ausgeführten Methode (**90**. II. 338) durch geringe Mengen Säuren zu bewerkstelligen, gelang nicht. Bei der wie gewöhnlich ausgeführten Inversion, Eindampfen der neutralisierten Lsg. und Extraktion durch A., wurden aus dem Xylan fast 12% krystallisierte Xylose erhalten, die durch $[\alpha]_D$ +18,4° F. der Phenylhydrazinverb. 158°, und deren Linksdrehung identifiziert wurde. Auch durch direkte Inversion der Abfalllauge wurde Xylose bereitet. Die *Multirotation der Xylose* ist sehr bedeutend; 5 Minuten nach Bereitung der Lsg. betrug die Drehung 71,65°, 1 Stunde später 27,76°, nach 2 Stunden 21,22° und nach 3 Stunden 18,95°; von da an nahm sie sehr allmählich ab u. erlangte erst 9 Stunden nach der ersten Ablesung den definitiven Wert von 18,40°. (AmCh. **15**. 195—97. März. Purdue. Univ.) BODLÄNDER.

C. Matignon, *Thermische Untersuchung der Ureïde.* (Forts. von S. 344 u. 692.) 1. Unterschied zwischen den Substitutionen an Kohlenstoff und an Stickstoff. Aus den von PETIT bestimmten Verbrennungswärmen des o- und m-Toluidins u. des Methylanilins, sowie aus einer grofsen Anzahl eigener Bestimmungen mit substituierten Harnstoffen leitet Vf. ab, dafs die Einführung eines Methyls mit Stickstoffbindung die Verbrennungswärme des Mol. um 164—165 Cal. erhöht, während die Einführung des Methyls mit Kohlenstoffbindung die Verbrennungswärme niemals mehr als um 157 Cal. erhöht. Die Substitution eines Alkoholradikals mit Stickstoffbindung erhöht also die Verbrennungswärme stärker als die Einführung desselben Radikals mit Kohlenstoffbindung. STOHMANN und LANGBEIN sind (**91**. II. 839) zu dem gleichen Resultate gekommen, und das Gesetz findet auch seine Bestätigung durch BERTHELOT's ältere Bestimmungen mit gu-

förmigem Ammoniak und seinen ebenfalls gasförmigen Derivaten Trimethylamin und Äthylamin, sowie durch THOMSEN's Bestimmungen mit Aminen, obwohl diese nicht mit der kalorimetrischen Bombe angestellt wurden und daher nicht dieselbe Genauigkeit haben. Wendet man das Gesetz auf die Amine an, so kann man ihm folgende Form geben: Die primären Amine haben eine geringere Verbrennungswärme als die sekundären und tertiären Amine, die mit jenen isomer sind.

Der Übergang eines Körpers zu seinem Methylderivat mit N-Bindung vermehrt die Verbrennungswärme um 164—165 Cal., während dieselbe Umwandlung mit C-Bindung nur um 156—157 Cal. steigert, die Differenz ist also 8 Cal. Hat man einen N-haltigen Körper mit an N und C gebundenen H-Atomen und seine beiden Homologen, von denen das eine durch pCH_3-Substitutionen mit N-Bindung und durch m—p-Substitutionen mit C-Bindung, und das andere durch p′ u. m—p′ gleiche Substitutionen entstanden ist, so müssen die beiden Isomeren in ihren Verbrennungswärmen eine Differenz zeigen, die sich wenig von dem Werte (p—p′) × 8 Cal. entfernt. Das vorstehende Gesetz mufs sich auch als Funktion der Bildungswärmen ausdrücken lassen, die den Verbrennungswärmen komplementär sind. Die Verbrennungswärme von CH_3:

$$C \text{ Diamant} + H_2 \text{ Gas} + O_2 = CO_2 + H_2O \ldots . + 163{,}3 \text{ Cal.}$$

führt zu folgendem Schlusse: Die Bildungswärme eines organischen Körpers aus den Elementen steigt im Mittel um 6—7 Cal., wenn man in demselben eine Methylsubstitution mit C-Bindung ausführt, sie vermindert sich dagegen um 1—2 Cal., wenn das Methyl an den N gebunden ist. Könnte man also in dem letzten Falle durch irgend ein Verf. den C und den H des eingeführten CH_3 frei machen, so würde die notwendige Energie fast zu vernachlässigen sein.

Das gefundene Gesetz kann bei der Feststellung von Konstitutionsformeln Dienste leisten, wie an dem Beispiele des *Pyvurils*, $C_5O_3N_4H_8$, gezeigt wird, das nach GRIMAUX dadurch entstehen kann, dafs in dem Allantoïn das einzige nicht an N, sondern an C gebundene H-Atom durch Methyl ersetzt ist. Die Differenz zwischen den Verbrennungswärmen des Pyvurils (566,9 Cal.) und des Allantoïns (413,8 Cal.), d. h. 153,1 Cal. ist von derselben Ordnung wie zwischen Glykokoll u. Alanin u. entspricht somit dem, was nach der Formel von GRIMAUX erwartet werden kann.

2. Einfluſs der Methylsubstitution auf die Lösungswärmen. Vergleicht man die Lösungswärmen des Formylharnstoffs (—7,21 Cal.) und des Acetylharnstoffs (—6,78 Cal.), so sieht man, dafs der Acetylharnstoff, das Methylderivat des Formylharnstoffs eine geringere negative Lösungswärme hat. Harnstoff und Äthylharnstoff, Parabansäure und Dimethylparabansäure, sowie andere Beispiele führen zu demselben Resultate und hiernach kann man in bezug auf feste Körper von verschiedenen Funktionen, Amide, Säuren, Äther, Salze, den folgenden Satz aussprechen: Die Einführung eines Alkohol- oder Phenolradikals vermindert die positive Arbeit, die nötig ist, um die Lsg. eines festen Körpers zu bewirken. Die Lösungswärmen sind mit der Temperatur veränderliche Werte, so dafs man sich fragen mufs, ob das bei gewöhnlicher Temperatur richtige Gesetz, auch bei höheren Temperaturen noch gültig ist. Vf. untersucht die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit das Gesetz bei einer beliebigen Temperatur gilt, wo beide Körper fest sind. Er denkt sich zwei Körper A und A', wovon A' das Methylderivat von A ist. D_t und D_T sind die Lösungswärmen des ersten Körpers bei den Temperaturen t und T, c, seine mittlere, molekulare spezifische Wärme zwischen t und T im festen Zustande, c_d seine spezifische Wärme im gelösten Zustande. D_t', D_T', c_s', c_d' sind dieselben Werte für den zweiten Körper. Die Anwendung des Prinzips der Äquivalenz führt zu folgenden beiden Beziehungen:

$$D_t = -c_s(T-t) + D_t + c_d(T-t),$$
$$D_t' = -c_s'(T-t) + D_t' + c_d'(T-t),$$
$$D_t - D_t' = D_T - D_t' + (T-t)[(c_d - c_d') - (c_s - c_s')].$$

Die Differenz zwischen den Lösungswärmen der beiden Körper bleibt unabhängig von der Temperatur, wenn die molekularen spezifischen Wärmen beider Körper im festen und im gelösten Zustande der Beziehung:

$$c_d' - c_d = c_s' - c_s$$

Genüge leisten. Der Unterschied zwischen den spezifischen Wärmen beider Körper im gelösten Zustande mufs derselbe sein wie im festen. Bis jetzt fehlen numerische Angaben, um entscheiden zu können, ob diese Unterschiede nahezu gleich sind.

3. Veränderung der Säurefunktionen. Vf. hat hier versucht, allgemeine Gesetze über die Veränderung der Säurefunktionen durch Einführung neuer Atome oder Atomgruppen aufzufinden, gesteht aber zu, dafs derartige allgemeine Regeln sich nicht aufstellen lassen. Die Einführung einer Gruppe in das Mol. wirkt in verschiedener Weise auf die sauren oder auch basischen Eigenschaften des Mol.

4. Bildung der Ureïde. Vf. bespricht hier einige Regelmäfsigkeiten, die als Leitfaden bei der Synthese neuer Ureïde dienen können. (Als Ergänzung zu dem vorstehenden Ref. sind noch die früheren Arbeiten des Vfs. **91**. II. 296. 462; **92**. I. 10; **92**. II. 65. 199 zu beachten.) (An. [6.] **28**. 498—528. April.) SACHSSE.

Augustus Hermann Gill, *Über Kondensation des o-Chlorbenzalchlorides durch Metalle.* Das Chlorid war durch Einw. von PCl_5 auf Salicylaldehyd nicht frei von Phosphorchloriden zu erhalten, es wurde deshalb durch Chlorieren von o-Chlortoluol — aus o-Toluidin — dargestellt. Na bleibt in ihm selbst bei 160° blank, Zinkstaub erzeugt teerige Massen, ähnlich Cu. Am besten wirkt Ag, das mit Seesand und Methylalkohol verd. und auf 95° mit dem Chlorid erhitzt wird, man erhält *Di-o-dichlorstilbendichlorid*, $C_6H_4Cl.CHCl.CHCl.C_6H_4Cl$, rhombische Krystalle, F. 170,5°. Hieraus erzeugt Cu das *Di-o-dichlorstilben*, $C_6H_4Cl.CH : CH.C_6H_4Cl$, Nadeln aus h. Alkohol, F. 97°. Phenanthren war hieraus nicht zu erhalten, Chlorgas in Chlf. regeneriert das Dichlorid, aus diesem entsteht durch alkoh. KHO *Di-o-dichlormonochlorstilben*, $C_6H_4Cl.CH : CCl.C_6H_4Cl$, Schüppchen aus Ä. u. A., F. 66°, und *Di-o-dichlortolan*, $C_6H_4Cl.C : C.C_6H_4Cl$, rhombische Tafeln aus A., F. 88—89°. (B. **26**. 649—52. 27/3. [13/3.] Leipzig. WAGNER.

Emil Fischer, *Über den Amidoacetaldehyd II.* (Vgl. S. 385.) Da das Acetalamin sehr reaktionsfähig ist, und seine Abkömmlinge, wie es selbst, durch HCl zersetzt werden, können leicht Abkömmlinge des Amidoacetaldehyds erhalten werden. Besonders bemerkenswert ist die Einw. von Jodmethyl. Es entsteht das Jodmethylat, $(CH_3)_3JN.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, das nach Überführung ins Chlorid durch HCl in den Aldehyd, $(CH_3)_3NCl.CH_2.CHO$, übergeht. Dessen Pt-Salz, $[(CH_3)_3NCl.CH_2.CHO]_2 PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisiert in morgenroten, monoklinen Krystallen, 0,7488:1:0,9906, $\beta = 76° 3' 39''$, u. zwar in scheinbaren Würfeln u. Oktaedern oder in derben schiefen Formen. Ob diese Salze mit den von BERLINERBLAU erhaltenen (B. **17**. 1139), bezw. mit dem des *Muscarins*, dem sie jedenfalls isomer sind, identisch sind, bleibt festzustellen. Weiter sind beschrieben: *Benzoylacetalamin*, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, F. 38°, K_{15}. 205—206° (c.); daraus *Hippuraldehyd*, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.COH$, dessen *Hydrazon*, $C_{15}H_{15}N_3O$, Prismen aus h. Bzl., hat F. 107—108° unter Zers.; *Benzalacetalamin*, $C_6H_5.CH : N.CH_2.CH(C_2H_5)_2$, Öl, K_{19}. 156° (c.), spaltet mit HCl Benzaldehyd ab; *Benzylacetalamin*, $C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, K. 280—290° unter teilweiser Zers., K_{16}. 157° (c.), durch HCl scheint Benzylamidoaldehyd zu entstehen. (B. **26**. 464—71. 13/3. [27/1.] Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Rudert, *Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid auf einige aromatische Amine.* Beschrieben sind *o-Phosphorsäure-o-toluid*, $PO(NH.C_6H_4.CH_3)_3$, Nadeln oder Blättchen aus A., F. 225°, daraus *Brom-o-phosphorsäure-o-toluid*, $PO(NH.C_6H_3Br.CH_3)_3$, Nadeln aus Eg., F. 253°; *Nitro-o-phosphorsäure-o-toluid*, $PO(NH.C_6H_3[NO_2]CH_3)_3$, hellgelbes Krystallpulver; *Di-o-toluidophosphorsäure*, $PO(NH.C_6H_4.CH_3)_2OH$, F. 95°; $[PO(NH.C_6H_4.CH_3)_2O]_2Ba$, Nadeln aus h. W.; *o-Sulfophosphorsäure-o-toluid*, $PO(NH.C_6H_4.CH_3)_3$, Nadeln aus Eg., F. 134,5°; *o-Phosphorsäure-p-toluid*, $PO(NH.C_6H_4.CH_3)_3$, trikline Säulchen, F. 192°; daraus *Tribrom-o-phosphorsäure-o-toluid*, $PO(NH.C_6H_4Br_2.CH_3)_3$, Nadeln, F. etwa 180°, das beim Umkrystallisieren aus Eg. Br verliert, bis *Monobrom-o-phosphorsäure-p-toluid*, $PO(NH.C_6H_3Br.CH_3)_3$, entstanden ist, Nadeln aus sd. Eg., F. 221°; *Mononitro-o-phosphorsäure-p-toluid*, $PO(NH.C_6H_3[NO_2].CH_3)_3$, citronengelbe Nadeln, F. 247°; *Di-p-toluidophosphorsäure*, $PO(NH.C_6H_4.CH_3)_2OH$, F. 124°; $[PO(NH.C_6H_4.CH_3)_2O]_2Ba$, Nadeln aus h. W.; *o-Sulfophosphorsäure-p-toluid*, $PS(NH.C_6H_4.CH_3)_3$, Nadeln, F. 185°; *o-Phosphorsäure-α-naphtalid*, $PO(NH.C_{10}H_7)_3$, Nadeln aus Eg., F. 216°; *o-Phosphorsäure-β-naphtalid*, $PO(NH.C_{10}H_7)_3$, Blättchen aus Eg., F. 170°; *o-Phosphorsäureäthylanilid*, $PO(NC_2H_5.C_6H_5)_3$, Nadeln aus A., F. 149°. Phosphorsulfochlorid liefert mit den Naphtylaminen die Anilide der Phosphorsäure, die Sulfophosphorsäureanilide scheinen durch W. zersetzt zu werden. (B. **26**. 565—75. 27/3. [11/2.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Kehrmann und **J. Messinger**, *Zur Geschichte der Oxydationsprodukte alkylierter o-Diamine* (vergl. FISCHER und HEILER S. 605). Die Vff. halten ihre thatsächlichen Mitteilungen (Seite 210) aufrecht, geben aber zu, dafs sie in der Interpretation ihrer Resultate sehr wahrscheinlich geirrt haben. (B. **26**. 599—600. 27/3. [4/3.] Aachen u. Cassel.) WAGNER.

C. Beck, *Über einige o-Nitrobenzylverbindungen.* Vf. stellte dar: 1. o-Nitrobenzylphtalimid (F. 207°, weifs, krystallinisch) durch Zusatz von Phtalimidkalium (250 g) zu einer Lsg. von o-Nitrobenzylchlorid (200 g) in absolutem A. und Kochen (40 Stunden). Das krystallinische Pulver wird zuerst mit 96% A. und dann mit W. ausgekocht und ausgewaschen. Ausbeute 85—90% des o-Nitrobenzylchlorids. — 2. o-Nitrobenzylsuccinimid, $C_{11}H_{10}N_2O_4$ (F. 130°, weifse, perlmutterglänzende Blättchen aus A., zwl. in W.), durch Lösen von NaOH (40 g) und Succinimid (100 g) in absol. A., Zusatz von o-Nitrobenzylchlorid (170 g) und Kochen (ca. 12 Stunden), wird leicht zu o-Nitrobenzylamin verseift. — 3. Schwefelsaures o-Nitrobenzylamin (weifse, lange Tafeln, rhombisch oder monoklin; neutrales Salz, wl. in A., saures Salz, ll. in A., W.), aus o-Nitrobenzylphtalimid (100 g) durch Kochen (6 Stunden) mit Schwefelsäure (1000 g, 50° Baumé); Phtalsäure scheidet sich ab, die Lsg. wird mit Natronlauge neutralisiert, die Base mit Ä. ausgezogen und mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt. — 4. o-Nitrobenzylalkohol, annähernd quantitativ erhalten aus o-Nitrobenzylamin durch Versetzen der schwefelsauren Lsg. mit Nitrit u. Erhitzen (Wasserbad) oder in einer Ausbeute von 80% der Theorie nach Vf. und C. HÄUSERMANN durch Kochen (6 Stunden) von o-Nitrobenzylchlorid (1 Teil), Calciumcarbonat (3 Teile) und Wasser (600 Teile) und Ausschütteln mit Ä. aus der heifs filtrierten Lsg. (Jpr. [2] **47**. 397 bis 400. 16/3. [Jan.] Stuttgart. Chem.-Technol. Lab. d. Techn. Hochsch.) WACHTER.

G. Fortmann, *Über Methyl-o-amidobenzoësäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Die nach dem von GRIESS für Methyl-m-amidobenzoësäure angegebenen Verfahren vom Vf. gewonnene *Methyl-o-amidobenzoësäure* (F. 179°, erweicht von 170°, nach ZACHARIAS F. 170°, aus A.), liefert: 1. ein wl. Chlorhydrat. — 2. *Methylnitroso-o-amidobenzoësäure*, $C_6H_4[N(NO)(CH_3)]CO_2H$ (F. 128°, Prismen aus Bzl., ll. in A., unl. in Lg.), mittels Natriumnitrit. — 3. *Acetylmethyl-o-amidobenzoësäure* (F. 192°, Krystallpulver), mittels Acetanhydrid. (Jpr. [2.] **47**. 400. 16/3.) WACHTER.

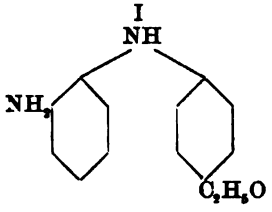
A. Michaelis und **R. Hermäns**, *Über das β-Succinylphenylhydrazid oder das 1-Phenyl-3,6-Orthopiperazon.* II. (Vergl. S. 780.) Beschrieben sind Ag- u. Cu-Salz; Benzoylverb., Blättchen aus A., F. 185°; Methylverb., F. 180°; Äthylverb., F. 60,5°; Benzylverb., Nadeln aus A., F. 159°; *Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäureäthylester*, $COOC_2H_5.CH_2.CH_2.CO.N(CH_2.C_6H_5).NH.C_6H_5$, entsteht neben der Benzylverb., F. 79°; *Phenylbenzylhydrazinbernsteinsäure*, $COOH.CH_2.CH_2.CO.N(CH_2.C_6H_5)NH.C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 142°, beim Kochen mit HCl scheint s-Benzylphenylhydrazin zu entstehen. (B. **26**. 674—80. 27/3. [17/3.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

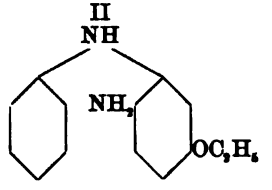
P. Cazeneuve, *Bildung von Gallanilid und dessen Triacetyl- und Tribenzoylderivaten.* Wie bei dem Erwärmen von Gallussäure mit überschüssigem Anilin (vgl. **92**. II. 212) tritt auch bei dem Erwärmen des reinen Anilingallats auf 105—110° CO_2-Verlust ein, ehe dasselbe sich durch Verlust von W. in *Gallanilid* verwandelt. Zur Darst. des Gallanilids hat Vf. Gerbsäure mit überschüssigem Anilin erhitzt. Die Verb. bildet, aus was. A. umkrystallisiert, blätterige, weiſse Krystalle, die bei 100° 2 Moleküle Krystallwasser verlieren. Die Formel der wasserfreien Verbindung ist $C_6H_2<^{CONHC_6H_5}_{(OH)_3}$. Sie schm. bei 205°, ohne sich zu färben und ohne Gasentwicklung, wodurch sie sich von dem Anilingallat unterscheidet, das sich schon von 110° an zers. In k. W. wl., in h. W. sll. Die Lsg. färbt sich mit Eisenchlorid. In A. und Ä. l., unl. in Chlf., Bzl. und Lg. Nachdem man 10 Minuten mit Natronlauge gekocht hat, findet man das Gallanilid fast unverändert wieder. Verd. Säuren ändern das Gallanilid nur langsam, beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150° erfolgt Spaltung in Galluss. u. Anilin. Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, erhält man das *Triacetylderivat* in kleinen, weiſsen Nadeln, die bei 160—161° schm., und auf Eisenchlorid keine Einw. mehr haben. Mit Benzoylchlorid entsteht das *Tribenzoylderivat*, kleine, weiſse Nadeln, die bei 181° schm. und in den meisten Lösungsmitteln unl. sind. (Cr. **116**. 698—700. [27/3*.].) SACHSSE.

R. Otto, *Mitteilungen über die Anilide, Methylanilide und Äthylanilide der Benzol- und p-Toluolsulfonsäure, über Phenyl- und p-Tolylsulfonoxysulfobenzid.* Der wesentliche Zweck der Darstellung folgender Verbb. war die vergleichende krystallographische Unters., ausgeführt von LUIGI BRUGNATELLI (Pavia): 1. *Phenylsulfonanilid*, $C_6H_5.C_6H_5SO_2.HN$ (F. 110°, übereinstimmend mit A. BIFFI und L. CHIOZZA; weiſse Nadeln aus W.; glasglzd., wasserhelle, farbl., tetragonale Krystalle von pyramidaler Gestalt aus A. etc.; swl. in W.; ll. in A., Ä.), erhalten aus Benzolsulfonchlorid ($^1/_2$ Mol.) und Anilin (1 Mol.), giebt mit konz. Kalilauge eine in überschüss. Kalilauge unl. Kaliumverb., bildet mit nascentem Wasserstoff kein Thiophenol. — 2. *p-Tolylsulfonanilid*, $C_6H_5.C_7H_7SO_2.HN$ (F. 103°, übereinstimmend mit F. H. S. MÜLLER und F. WIESINGER; asymmetrische, stark diamantglzd., farbl., durchsichtige Prismen), aus Anilin und p-Toluolsulfonchlorid. — 3. *Phenylsulfonmethylanilid*, $C_6H_5.CH_3.C_6H_5SO_2N$ (F. 79—80°, monosymmetrische, durchsichtige, wasserhelle, stark glasglzd. Krystalle, nach der b-Axe kurzsäulig; unl. in W.; ll. in sd. Weingeist), erhalten nach der SCHOTTEN'schen Methode, durch Einw. von Benzolsulfonchlorid auf Methylanilin bei Gegenwart von Alkali. — 4. *p-Tolylsulfonmethylanilid*, $C_6H_5.CH_3.C_7H_7SO_2N$ (F. 94—95°, monosymmetrische, wasserhelle, sehr glzd., dicke Tafeln; unl. in W., reichlich l. in sd. A., Bzl.), aus Methylanilin und p-Toluolsulfonchlorid. — 5. *Phenylsulfonäthylanilid*, $C_6H_5.C_2H_5.C_6H_5.SO_2N$ (gelbl., dickflüssiges Öl, unl. in W., sll. in Ä., A., Bzl.), aus Äthylanilin und Benzolsulfonchlorid. — 6. *p-Tolylsulfonäthylanilid*, $C_6H_5.C_2H_5.C_7H_7SO_2N$ (F. 87—88°, rhombische, glasglzd., trübe, weiſse, lange Säulen aus Essigäther; unl. in W.; reichlich l. in sd. A., sd. Bzl., Essigäther), aus Äthylanilin und p-Toluolsulfonchlorid. — 7. *Phenylsulfonoxysulfobenzid*, $(C_6H_4.OC_6H_5SO_2)_2SO_2$ (F. 131—132°, seideglzd. Krystalle; unl. in W.; ll. in h. A.), aus

Oxysulfobenzid und Benzolsulfonchlorid nach der SCHOTTEN'schen Methode. — 8. *p-Tolylsulfonoxysulfobenzid*, $(C_6H_4.OC_7H_7SO_2)_2SO_2$ (F. 171—172°, schwach glzd. Nadeln; kaum l. in W., l. in sd. Eg.). (Jpr. [2.] **47**. 367—74. 16/3. Braunschweig. Lab. f. synthet. u. pharm. Chem. d. Techn. Hochsch.) WACHTER.

P. Jacobson, F. C. Fertsch u. **W. Fischer**, *Untersuchungen über die Reduktionsprodukte von Azoverbindungen.* II. (I. vergl. **92**. I. 707.) Für die Konstitution der *„Bohn'schen Base"*, die Vff. aus Benzolhydrazophenol erhielten, kamen zwei Formeln in Betracht, die des *o-Amidophenyl-p-phenetidins* (I) und die des *m-Anilido-p-phenetidins* (II).

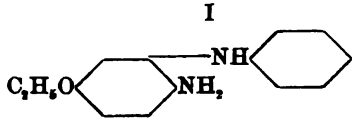


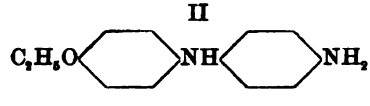


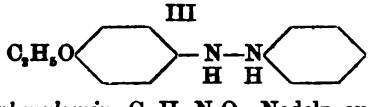
Für Formel II sprach schon die Bildung von 12% Anilin bei der Spaltung durch HCl, jetzt haben Vff. beide Verbb. synthetisch — aus o-Bromnitrobenzol u. Phenetidin, bezw. aus 2-Nitro-5-Chlordiphenylamin und $NaOC_2H_5$ und folgende Reduktion dargestellt — und die Identität der BOHN'schen Base mit m-Anilido-p-phenetidin nachgewiesen.

m-Anilido-p-phenetidin und *o-Amidophenyl-p-phenetidin* sind sehr ähnlich, CS_2 wirkt in alkoh. Lsg. auf ersteres bei 150°, auf das zweite aber schon im Wasserbade, mit Benzil entstehen Azoniumbasen, die bei 175—180°, bezw. bei 144—147° u. nach sofortigem Wiedererstarren bei 164—165° schm. Das Azimid der ersten Base bildet aus Lg. Spieße, F. 95—96°, das der zweiten Täfelchen F. 107°. Als Zwischen- und Nebenprodukte entstanden *m-Anilido-p-nitrophenetol*, $(C_2H_5O).(NO_2)C_6H_3.NH.C_6H_5$, orangegelbe Nädelchen aus verd. A., F. 106—106,5°, *Dianilidoazoxyphenetol*, $[(C_6H_5.NH)(C_2H_5O).C_6H_2]_2.N_2{>}O$, goldgelbe Nädelchen aus A., F. 125°, und *m-Anilido-p-nitrophenol*, $(OH)(NO_2).C_6H_3.NH.C_6H_5$, rotbraune Blättchen aus Bzl., F. 165°. (B. **26**. 681—88. 21/3. [14/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Jacobson, F. Henrich und **J. Klein**, *Untersuchungen über die Reduktionsprodukte von Azoverbindungen.* III. Schon **92**. I. 707 ist erwähnt, daß bei der Reduktion des Benzolazophenetols mit Sn und HCl neben der jetzt (vor. Ref.) als o-Amidodiphenylaminderivat erkannten BOHN'schen Base (I) eine zweite isomere Base entsteht, die jetzt ebenfalls als o-Amidodiphenylaminabkömmling erkannt und synthetisch dargestellt ist. In ihr liegt *das p-Amido-p-äthoxydiphenylamin* vor (II).







4-Äthoxy-4-Amidodiphenylamin, $C_{14}H_{16}N_2O$, Nadeln aus Lg., F. 98—99,5°, fällt als Zinndoppelsalz nur Mutterlauge des Zinnsalzes der BOHN'schen Base u. entsteht synthetisch durch Reduktion von *p-Äthoxy-p-nitrosodiphenylamin*, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_4NO$, grüne Blättchen, F. 150—155°, das durch Umlagerung aus *p-Äthoxydi-*

phenylnitrosamin, $C_2H_5O.C_6H_4.N(NO).C_6H_5$, entstand, Prismen aus Lg., F. 73—75°. Diese Verb. war aus *p-Äthoxydiphenylamin*, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_5$, Nadeln aus Lg., F. 73—74°, K. 348° (c), u. dies aus dem bekannten p-Oxydiphenylamin dargestellt.

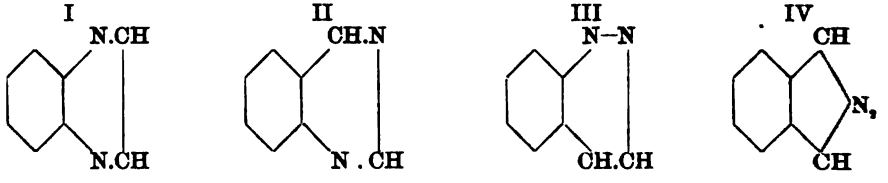
Vom p-Äthoxy-p-amidodiphenylamin sind beschrieben: $C_{14}H_{16}N_2O.HCl$, Nadeln; $C_{14}H_{15}N_2O.COCH_3$, Nadeln aus verd. A., F. 134°; $C_{14}H_{14}N_2O(COCH_3)_2$, rechteckige Täfelchen aus A., F. 175—176°; Sulfoharnstoff, $(C_{14}H_{15}N_2O)_2CS$, gelblichgraue Nädelchen aus A., F. 155—156°; Benzylidenverb., $C_{14}H_{14}NO.N:CH.C_6H_5$, F. 109—110°. (B. **26**. 688—98. 27/3. [16/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Paul J. Dashiell, *p-Äthoxy-o-toluolsulfonsäure und einige ihrer Derivate.* Von der durch Zers. von p-Diazotoluolsulfonsäure durch A. erhaltenen Säure wurden mehrere Derivate dargestellt. Die Säure ist bräunlichgelb, krystallinisch, hygroskopisch. Die Salze haben folgende Gehalte an Krystallwasser:

Salz	Ba	Pb	Ca	Mg	Zn	Cu	K	Na
Mol. H_2O	4	3	3	5	6	6	1	—
Löslichkeit in k. W.	zl.	wl.	sll.	zl.	ll.	ll.	sll.	sll.

(AmCh. **15**. 126—29. Febr.) BODLÄNDER.

S. Gabriel u. **Albert Neumann**, *Über Derivate des Phtalazins und Isoindols.* Werden in einem Ring des Naphtalins zwei Methine durch zwei Stickstoffatome vertreten, so entstehen Chinoxaline, I, Chinazoline, II, Cinnoline, III, oder Phtalazine, IV.



Von letzteren sind nur sauerstoffhaltige Derivate bekannt, die durch Phenylhydrazin aus Keton- und Aldehyd-o-carbonsäuren entstehen:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO.X\\COOH\end{matrix} + C_6H_5.NH.NH_2 = 2H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}CX\\CO\end{matrix}\rangle N_2.C_2H_5,$$

und alle von der Verb. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\rangle N_2H$, die Vff. *Phtalazon* nennen, sich ableiten. Man erhält das Phtalazon aus Phtalaldehydsäure u. Hydrazin, das 1-Methylphtalazon aus Acetophenon-o-carbonsäure und Hydrazin. $POCl_3$ wandelt diese Verbb. in chlorierte Phtalazine um, die bei der Reduktion neben NH_3 Isoindolderivate, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\rangle N$ liefern.

I. *Phtalazon*, $C_8H_6N_2O$, Nadeln, F. 182°, K_{755}. 337°; *3-Methylphtalazon*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\rangle N_2CH_3$, F. 102—103°; *4-Chlorphtalazin*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CCl\end{matrix}\rangle N_2$, gelbl. Nadeln aus w. Ä., F. 113°; *4-Methoxphtalazin*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\C(OCH_3)\end{matrix}\rangle N_2$, gelbl. Nädelchen aus sd. Lg., F. 60—61°; *Dihydroisoindol*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\rangle NH$, K_{762}. 213°; *Nitrosamin*, $C_8H_8N_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 96—97°. II. *1-Methylphtalazon*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\CO\end{matrix}\rangle N_2H$, Säulen aus sd. A., F. 222°, K_{755}. 347—348°; durch Reduktion entsteht *1-Methylphtalimidin*, C_9H_9NO, Rhomben aus Essigester, F. 110—111°; *1-3-Methyläthylphtalazon*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\CO\end{matrix}\rangle N_2C_2H_5$, F. 75—76°, K_{725}. 309°; daneben entsteht das *Jodäthylat des*

Acetophenoncarbonsäurehydrazons, $COOH.C_6H_4.C(CH_3):N_2H_2.C_2H_5J$, F. 188—189° unter Übergang in 1-Methylphtalazon. Analog entsteht neben 3-Methylphtalazon (s. o.) das *Jodmethylat des Phtaldesylsäurehydrazons*, $COOH.C_6H_4.CH:N_2H_2.CH_3J$, das bei 179—180° unter Bildung von Phtalazon schmilzt. Das *3-Methylphtalazon* scheint in einer zweiten Modifikation, F. 111—112°, zu bestehen. *1-4-Methylchlorphtalazin*, $C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{CCl}>N_2$, Nadeln aus h. W., F. 130°; *1-4-Methyläthoxyphtalazin*, $C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{C(CO_2H_5)}>N_2$, Nadeln aus sd. Lg., F, 56—57°. *Methylchlorphtalazin* liefert bei der Reduktion verschiedene Prodd., durch HJ + P, sowie Zn und HCl entsteht das Perjodid oder das Zn-Doppelsalz des *Methylisoindols*, durch Sn und HCl das *Methyldihydroisoindol*. *Methylisoindol*, $C_6H_4<\overset{C(CH_3)}{CH_2}>N$ oder $C_6H_4<\overset{CH(CH_3)}{CH}>N$ ist wenig beständig, $C_9H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$; $(C_9H_9N)_2H_2ZnCl_4$, Nadeln; $(C_9H_9N)_2H_2.PtCl_6 + H_2O$, gelbe Nadeln; 1-Methyldihydroisoindol, $C_6H_4<\overset{CH(CH_3)}{CH_2}>NH$, K_{15s}. 213°, *Nitrosamin*, $C_9H_{10}N_2O$, Spieße aus verd. A., F. 98°. III. *α-Desoxybenzoin-o-carbonsäure* liefert mit Hydrazin das *1-Benzylphtalazon*, $C_6H_4<\overset{C(CH_2.C_6H_5)}{CO}>N_2H$, Nadeln aus sd. Alkohol, F. 196°, das durch $POCl_3$ in *1-4-Benzylchlorphtalazin*, $C_6H_4<\overset{C(C_7H_7)}{CCl}>N_2$, Nadeln aus sd. A., F. 152°, übergeht. (B. **26**. 521—26 und 705—13. 13/3. [27/2.] u. 27/3. [16/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Alfred Einhorn und **Koneck de Norwall**, *Über die Einwirkung von Brom auf das Dihydrobenzaldoxim*. Da aus Dihydrobenzaldehyd selbst Additionsprodukte nicht zu gewinnen waren, versuchten Vff. es mit dem Dihydrobenzaldoxim. Sie erhielten mit Br in Chlf. zwar eine Verb. von der Zus. des Dihydrobenzaldoximdibromids, $C_7H_9NOBr_2$, F. 122°, die aber durch HBr unter Bildung von Benzaldehyd zerfällt, beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzt, in verd. alkohol. Lsg. mit Soda HBr abspaltet und mit alkohol. KJ-Lsg. Jod abscheidet. Letzteres für die Unterchlorigsäureester der Oxime (MÖHLAU, **87**. 894) charakteristische Verhalten veranlaßt Vff., die Verb. für das *Bromhydrat des Unterbromigsäureesters des Dihydrobenzaldoxims* zu betrachten, $C_6H_5.H_2.CH:NOBr.HBr$. *α-Benzaldoxim* wird von Br in *β*-Benzaldoximbromhydrat verwandelt (50% Ausbeute), wahrscheinlich entsteht zunächst HBr, der dann umlagert. (B. **26**. 623—25. 27/3. [13/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

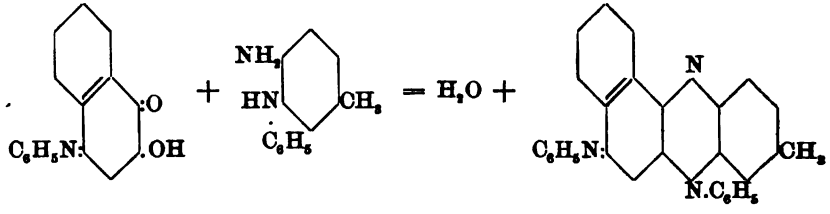
Augustus E. Dixon, *Eine isomere Form von Benzylphenylbenzylthioharnstoff*. Phenylthiocarbimid und Dibenzylamin reagieren mit einander unter Bildung des Körpers $C_6H_5.N:C(SH).N(C_7H_7)_2$; derselbe krystallisiert in wasserhellen Prismen, ist unlösl. in W., wenig lösl. in Ä. und A. und schm. bei 145—146°. Durch die Einw. von alkoh. NH_3 wird die Verb. in Phenylthioharnstoff und Dibenzylamin verwandelt. Die Verb. ist isomer mit dem früher aus Benzylthiocarbimid und Benzylphenylamin erhaltenen Thioharnstoff, $C_7H_7N:C(SH).N.C_6H_5.C_7H_7$. (LChS. [2/3.*]; ChN. **67**. 157. 30/3.) BODLÄNDER.

Rudolf Müller, *Beiträge zur Kenntnis der α-Phenylzimmtsäure*. Einfacher, als durch Vermittelung des Ba-Salzes reinigt man die Säure durch Umkrystallisieren aus sd. PAe., F. dann 172°, man erhält bei der Darstellung — nach der PERKIN'schen Methode aus Phenylessigsäure und Benzaldehyd — stets etwas Stilben, etwa 2%. Es ist nicht möglich gewesen, eine zweite Konfiguration zu erhalten. HBr wirkt erst bei 125°, die Säure $C_{15}H_{13}BrO_2$, Nadeln aus A., F. 185°, giebt mit alkoh. KHO selbst bei gewöhnlicher Temperatur Stilben, es war also durch HBr die *β*-Brom-

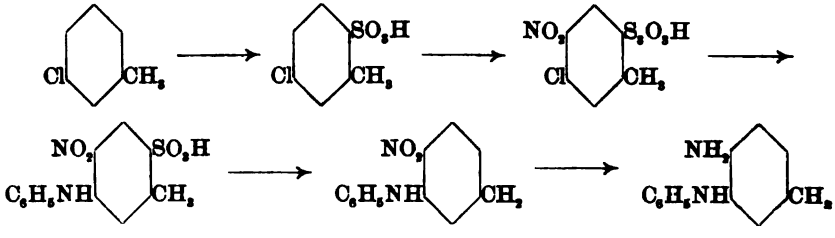
α-phenylhydrozimmtsäure entstanden. Br war überhaupt nicht anzulagern. Das schon bekannte α-Phenylzimmtsäuremethylesterdibromür giebt mit alkoh. KHO den β-Brom-α-phenylhydrozimmtmethylester und Monobromstilben. Dieser Bromester geht durch alkoh. KHO weiter in α-Phenylzimmtsäure über, die Reduktion mit Zn-Staub und Essigsäure liefert α-Phenylzimmtsäuremethylester. Das oben erwähnte *Monobromstilben* erhält man leicht und rein, $C_{14}H_{11}Br$, F. 22—25°, durch Zusatz von Br zu α-phenylzimmtsaurem Na. (B. **26**. 659—65. 27/3. [13/3.] Leipzig. WISLICENUS. Univ.-Lab.) WAGNER.

Frederick Fox, *Kondensation des Orthochlorbenzotrichlorids durch Metalle.* Die Verb. wurde teils aus Salicylsäure, vorteilhafter aber aus o-Toluidin erhalten, sie giebt mit pulverförmigem Cu zwei isomere *Di-o-chlortolandichloride*, $C_6H_4Cl.CCl : CCl.C_6H_4Cl$, Nadeln, F. 172°, u. monokline Tafeln, F. 125—126°. Bei 18 mm destillieren beide unzersetzt, bei gewöhnlichem Druck destilliert, wandeln sie sich gegenseitig in einander um. Beide Verbb. geben mit Zn-Staub bei 200° dasselbe *Di-o-dichlortolan*, $C_6H_4.Cl.C : C.C_6H_4Cl$ (s. GILL, S. 828), die höher schm. Verb. giebt rascher Chlor ab, was, wie der höhere F., für ihre plansymmetrische Struktur spricht. Aus dem Dichlortolan entstehen durch Cl in Chlf. wieder beide Chloride, das axialsymmetrische hat so F. 129°. (B. **26**. 653—56. 27/3. [13/3.] Leipzig. WISLICENUS. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Schraube und **E. Romig**, *Zur Kenntnis des Iso-p-tolylrosindulins.* Das Phenylrosindulin erhielten FISCHER und HEPP durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin und A. unter Druck, in der Badischen Anilin- und Sodafabrik wurde es schon vorher durch Zusammenschmelzen von Benzolazo-α-naphtylaminchlorhydrat mit Anilin und Anilinchlorhydrat dargestellt. Denselben Körper hatte man durch Verschmelzen von Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylaminchlorhydrat mit Anilin und dessen Chlorhydrat erhalten, während FISCHER und HEPP aus Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylamin mit Anilin und A. das *Iso-p-tolylrosindulin* erhalten zu haben glaubten. Vff. haben deshalb diese Verb. auf anderem Wege dargestellt und gefunden, daſs sie in ihren Eigenschaften von der Verb. von FISCHER u. HEPP abweicht, diese Forscher hatten wahrscheinlich nicht ganz reines Phenylrosindulin in Händen. Die Darst. des Iso-p-tolylrosindulins geschah nach:



aus β-Oxy-α-naphtochinonanil und Phenyl-o-toluylendiamin, es hat F. 224,5°, bildet Nadeln aus A., kompakte Krystalle aus Bzl.-A. und färbt tannierte Baumwolle rot mit Gelbstich. Das *Phenyl-o-toluylendiamin* wurde aus m-Chlortoluol nach:



gewonnen. Da das Endprod. sich als monophenyliertes o-Diamin verhält, kann die Stellung der Nitrogruppe zum Cl nicht zweifelhaft sein, daſs die Nitrogruppe in p-Stelle zum Methyl steht, folgt aus dem Verhalten des zugehörigen Chlortoluidins. Dasselbe giebt mit p-Nitrodiazobenzol nur eine Diazoamidoverb., keinen Amidoazokörper. Die Stellung der Sulfogruppe läſst sich aus der Reaktionsfähigkeit der Chlornitrotoluolsulfosäure gegen Anilin folgern. –

Chlornitrotoluolsulfosaures Barium, $[C_6H_2(CH_3)(NO_2)Cl(SO_3)]_2Ba + 2H_2O$, Blättchen oder Nadeln; nitrophenylaminsulfosaures Ba, $[C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NH.C_6H_5)(SO_3)]_2Ba + 2H_2O$, gelbe Blättchen aus h. W.; Nitrotolylphenylamin, $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_5$, sechseckige Täfelchen aus Lg., F. 110°; Phenyl-o-toluylendiamin, Nadeln aus Lg., F. 87—88°. (B. **26**. 575—82. 27/3. [28/2.] Ludwigshafen. Lab. der Bad. Anilin- u. Sodafabrik.) WAGNER.

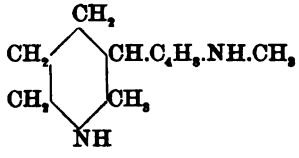
J. H. Long, *Einige Versuche über amerikanisches Terpentinöl II.* (Forts. zu **92**. II. 174.) Frische Proben von unverfälschtem amerikanischen Terpentinöl zeigten ein Drehungsvermögen von —34,828 bis +29,581. Die meisten Proben waren aus Produkten verschiedener Pinusarten gemischt. Die Hauptmenge stammte von Pinus Australis, die Proben mit starkem, negativem Drehungsvermögen von Pinus palustris. Die ersten Fraktionen haben ein höheres, positives oder negatives Drehungsvermögen als die späteren. In einem Falle hatte die erste von 12 Fraktionen $[\alpha]_D$ = +50,35° und die folgenden immer niedrigere Drehungsvermögen, die elfte + 13,68 und die zwölfte —13,20°. Der Einfluſs von Licht auf Proben, die ungetrocknet mit wenig Luft in verschlossenen Flaschen demselben 50 Tage ausgesetzt waren, bewirkte eine Erhöhung des Drehungsvermögens, in einem Falle von 16,15 auf 17,08. Es ist nicht wahrscheinlich, daſs die Bildung von SOBRÉROL die Erhöhung des Drehungsvermögens bewirkte, da nur wenig Luft zugegen war. Durchleiten von trockner Luft von 20° erhöhte das Drehungsvermögen des amerikanischen Terpentinöls nur unbedeutend; längeres Durchleiten von Luft von 90° brachte eine erhebliche Erhöhung in einem Vers. bei 55stündigem Durchleiten von 9,792 auf 13,557° hervor. Einw. von Natrium bei höherer Temperatur unter Ausschluſs von Luft ergab keine Veränderung der Drehung der Destillate. Das Chlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ eines Terpentinöls von $[\alpha]_D$ = +15,607 hatte, in 95%igem A. gelöst, $[\alpha]_D$ = + 6,733, u. dasselbe war in verschiedenen durch fraktionierte Krystallisation dargestellten Präparaten konstant. Die Molekulardrehung des Terpentinöls ist fast doppelt so groſs als die des Chlorhydrats. (JACh. **7**. 99—108. Febr. Chicago.) BODLÄNDER.

H. Hosaeus, *Zur Kenntnis der β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216°.* Die von DR. v. HEIDEN aus CO_2 und β-Naphtolnatrium oder besser -kalium dargestellte Säure wurde mit PCl_5 behandelt, es entstand *β-Chlornaphtoësäure*, $C_{11}H_7ClO_3$, Nadeln aus sd. W., F. 216°, $C_{22}H_{12}Cl_2O_4Ca + H_2O$, die durch Na-Amalgam zu α-Naphtoësäure reduziert wurde. Bei der Oxydation der β-Oxynaphtoësäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entsteht Hemimellithsäure, bei der Sulfurierung entsteht eine *Oxynaphtoësulfosäure*, $C_{11}H_8SO_6 + 4H_2O$, Nadeln aus W., $C_{11}H_5SO_6Ba + 5H_2O$, Nadeln aus W. Beim Schmelzen der Sulfosäure mit KHO wurde Dioxynaphtoës., $C_{11}H_8O_4 + H_2O$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 265°, $C_{11}H_6O_4(CO.CH_3)_2$, F. 188°, $C_{11}H_7O_4.C_2H_5$, Nadeln aus verd. A., F. 148—150° erhalten. Als Zwischenprod. bei der Einw. von PCl_5 entsteht β-Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid, Nadeln aus PAe., F. 63°, das durch W. in *β-Oxynaphtoëphosphorsäure*, $C_{11}H_4PO_6$, F. 174°, übergeht. Die β-Oxynaphtoësäure enthält hiernach das Carboxyl an α-Stelle des anderen Kernes, die relative Stellung bleibt aufzuklären. (B. **26**. 665—73. 27/3. [14/3.].) WAGNER.

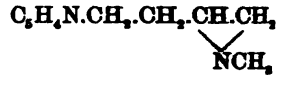
Fritz Blau, *Zur Konstitution des Nikotins.* Vf. hat bereits früher Gründe gegen die Auffassung des Nikotins als Dipyridylderivat vorgebracht u. ferner festgestellt, daſs LIEBRECHT's Dipiperidyl keine einheitliche Base ist (vgl. PINNER, **92**. I. 793 u. S. 609). Bei

der Reduktion durch Na u. A. entsteht wenig NH_3, aus 0—0—0,7% der Stickstoff, ferner etwas mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz, wahrscheinlich ein Kondensationsprod. aus zwei Mol. Nikotin. Methylamin etc. entstehen nicht. Außer zwei Basen, $C_{10}H_{20}N_2$ und $C_{11}H_{22}N_2$, entsteht hauptsächlich, etwa 40%, Oktohydronikotin, $C_{10}H_{22}N_2$, Öl, K. 259—260°, $C_{10}H_{22}N_2.2HCl$, F. 201—202°. Aus diesem wird beim Erhitzen im HCl-Strome oberhalb 280° Chlormethyl abgespalten, ebenso aber auch aus Nikotin selbst. PINNER's Nikotinformel mit einem Pyrrolring scheint dem Vf. nicht wahrscheinlich, wegen der Bildung des Oktohydronikotins, das eine entwickelte Seitenkette besitzen muß, I, er hält die Formel II oder III für wahrscheinlicher:

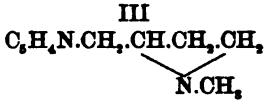
I



II



III



(B. **26**. 628—33. 27/3. [16/3.] Wien. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Adeodato Garcia, *Ptomaine, welche bei der Fäulnis von Pferdefleisch und Pankreas entstehen.* Von den bekannten Ptomainen hat man das Cadaverin als ein Pentamethylendiamin und das Putrescin als ein Tetramethylendiamin nachgewiesen. Zur Abscheidung beider führt man dieselben in Dibenzoylverbb. über. Vf. hat diese Methode ebenfalls angewandt und hat dabei neben dem Dibenzoylcadaverin und Dibenzoylputrescin noch einen dritten Körper erhalten, der wahrscheinlich als *Hexamethylendiamin*, $C_6H_{16}N_2$, aufzufassen ist. Indes erfordert der Gegenstand eine weitere Bearbeitung, die sich Vf. vorbehält.

Nach Unterss. von HIRSCHLER (**86**. 581) bleibt außerhalb des Organismus unter Verhältnissen, wo übrigens für Eiweißfäulnis die günstigsten Bedingungen vorhanden sind, die Bildung von Indol, Phenol u. Oxysäuren aus, wenn Kohlehydrate vorhanden sind und für die Neutralisation der vorhandenen oder gebildeten Säuren Sorge getragen wird. Es war demnach zu untersuchen, ob auch unter denselben Bedingungen die Bildung der Ptomaine unterbleibt. Vf. wählte dazu die von HIRSCHLER angegebene Versuchsanordnung, d. h. er ließ nicht Fleisch- u. Pankreasstücke, sondern Extrakte derselben faulen, denen dann Rohrzucker u. Calciumcarbonat zugesetzt wurde. Vf. fand, daß bei der Fäulnis von Fleisch und Pankreas bei Anwesenheit von Kohlehydraten sich dieselben Diamine bilden wie bei Abwesenheit derselben, daß aber die Bildung dieser Körper fast auf die Hälfte sinkt, wenn Kohlehydrate zugegen sind.

Namentlich BRIEGER und BÖCKLISCH haben die Meinung ausgesprochen, daß in faulenden Fll. Ptomaine sich erst nach einigen Tagen bilden. Vf. hat auch in dieser Richtung einige Verss. angestellt, wobei gefunden wurde: 1. daß die Produktion von Putrescin, Cadaverin und Hexamethylendiamin bei mit Fleisch und Pankreas dargestellten u. bei einer günstigen Temperatur der Fäulnis überlassenen Fll. eine sehr frühzeitige ist; 2. daß die Bildung dieser Diamine innerhalb weniger Tage (drei) ihren höchsten Punkt erreicht, um dann sofort mehr u. mehr zu sinken; 3. daß die

Produktion der drei Diamine vom ersten bis zum letzten Tage des Vers. eine verhältnismäfsig gleiche ist.

Möglicherweise waren auch die Diamine, die BAUMANN u. UDRANSZKY (**91**. I. 101) bei einem Cystinkranken fanden, von der Base $C_6H_{16}N_2$ (s. oben) begleitet. Vf. hatte Gelegenheit, denselben Kranken zu untersuchen. Die von demselben ausgeschiedenen Diamine bestanden jetzt merkwürdigerweise nur aus Tetramethylendiamin, während nach BAUMANN u. UDRANSKY der Patient vor ca. 4 Jahren mit dem Harne Diamine ausschied, die zu $^1/_4$—$^1/_3$ aus Tetramethylendiamin zum anderen Teil aus Pentamethylendiamin bestanden. Die Thatsache, dafs das Pentamethylendiamin aus dem Harn und den Fäces des Cystinpatienten jetzt vollständig verschwunden ist, ist jedenfalls eine sehr auffällige Erscheinung. Es ist verständlich, dafs unter diesen Umständen auch die Base $C_6H_{16}N_2$ nicht gebildet worden ist.

Nach SCHMITZ (S. 61) bewirkt der Genufs grofser Mengen von frischem Käse eine starke Verminderung der Ätherschwefelsäuren im Harne, resp. der Fäulnis im Darm. Nach unseren heutigen Kenntnissen kann die Diaminurie nur als Folge einer durch besondere Bakterien verursachten speziellen Darmfäulnis betrachtet werden. Wenn nun der Käsestoff eine Unterdrückung der Fäulnisvorgänge im normalen Darme hervorruft, so war anzunehmen, dafs dieselbe Nahrung, dem Cystinkranken gereicht, auch eine Herabminderung der Ätherschwefelsäuren u. der Diamine bewirken werde. Das Darreichen von Napfkäse erzeugte indes bei Diaminurie keine Verminderung, sondern eher eine Steigerung der Produktionen von Diaminen. Auch die Ätherschwefelsäuren waren nicht herabgemindert. Demnach waren die dem Patienten dargereichten Mengen von Käse nicht grofs genug gewesen, um denselben Einfluſs auf die Darmfäulnis zu haben, den SCHMITZ bei Hunden nach ausschliefslicher Ernährung mit Käse beobachtet hat.

Die Unterss. von HIRSCHLER (**86**. 581) haben gezeigt, dafs Kohlehydrate die Fäulnis fast vollständig aufheben, und die Verss. des Vfs. (s. o.) ergaben etwas Ähnliches auch für die Diaminbildung. Es war von Interesse, diese Verss. auch beim Menschen auszuführen. Der Diaminpatient wurde deshalb während einer Woche auf eine an Kohlehydraten reiche Kost gesetzt, wobei ebenfalls eine starke Verminderung der Diaminbildung eintrat.

Die Annahme, dafs besondere Bakterien die Diaminbildung bei Cystinurie bewirken, hat den Vf. zu der Unters. geführt, ob die Fäces des Cystinkranken eine Erhöhung der Diaminbildung in geeigneten Fäulnisflüssigkeiten bewirken, und in der That liefs sich nachweisen, dafs die Impfung von Nährflüssigkeiten mit Fäces des Diaminkranken die Entstehung von Diaminen steigert. Nach diesen Ergebnissen kann man behaupten, dafs es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dafs die Anwesenheit besonderer Mikroorganismen im Darmkanale des Patienten die Diaminbildung verursacht. Die bakteriologische Unters. der Darmpilze wäre infolge dessen sehr wünschenswert. (Z. **17**. 543—95. 23/3. Freiburg i. B.) SACHSSE.

G. Harris Morris, *Glykase*. Nach CUISINIER (**87**. 614) besteht in dem Gerstenmalze und anderen Cerealien ein Enzym, das Stärke in Dextrose umwandeln kann. Später haben GÉDULD (**91**. II. 323) und LINTNER (**92**. I. 740) dasselbe Enzym untersucht. GÉDULD scheint dabei wesentlich mit Mais gearbeitet zu haben. Nach den Unterss. des Vfs. scheint allerdings die Glykase ein dem Mais eigentümliches Enzym zu sein, das vielleicht auch in anderen, noch nicht darauf untersuchten Cerealien vorkommen kann. Dafs Glykase aber auch in Gerste u. Gerstenmalz vorkommt u. hier eine Rolle spielt, ist unwahrscheinlich. (TBr. **6**. 132—40. März.) SACHSSE.

Roeser, *Über die Bildung von Aldehyd bei der Alkoholgärung*. Um nachzuweisen, ob Aldehyd ein konstantes Prod. der alkoh. Gärung sei, wurden Moste und Weinsorten mittels fuchsinschwefliger Säure darauf hin geprüft. In den untersuchten

Weinen fanden sich stets nachweisbare Mengen von 0,001—0,16, bei Mosten 0,01 bis 0,17 Aldehyd im Liter vor, und zwar liefsen sich in letzterem Falle bedeutende Abweichungen im Aldehydgehalte sowohl bei absolut identischen Mostarten, als auch bei gleichen Mosten, welche aber mit verschiedenen Hefen vergoren waren, nachweisen. Die Bildung des Aldehyds kann hier verursacht sein entweder durch direkte Oxydation von A. durch den Luftsauerstoff, als auch durch Umlagerung des Zuckermoleküls oder durch die Einw. der Hefe auf nicht zuckerartige, organische Körper, die sich in den Mosten befinden. In Weinen, wie Branntweinen, tritt Aldehyd im allgemeinen nur in kleinen Quantitäten auf. Wahrscheinlich vollzieht sich hier die Oxydation des A. während der ersten Gärung, ferner bei der Verdampfung während des Abziehens und an nachfolgenden Umwandlungen, wobei der A. mit Säuren Ester u. mit den Aldehyden Acetal bildet, das in den flüchtigen Prodd. des Weines nachgewiesen wurde. (AJP. **7**. 41; ChZ. **17**. Rep. 80.) PROSKAUER.

E. Kayser, *Beiträge zum Studium der Weinhefen.* In südlichen Gegenden (Südfrankreich und Nordafrika) findet Weingärung bei verhältnismäfsig hohen Temperaturen statt, und man bekommt hierbei öfter verhängnisvolle Nebengärungen. Vf. isolierte solche Rassen von Hefen, welche dazu sich eignen, in kurzer Zeit die Hauptgärung durchzuführen, und zwar benutzte er dazu die gärenden Traubenmoste genannter Gegenden. Die erste Auswahl machte er, indem er die Hefen in einem Auszuge weifser Rüben züchtete, dem er 20% Saccharose und 0,5% Weinsäure zusetzte. Nach dreiwöchentlicher Entw. bei 26° wurden diejenigen Arten, welche der Fl. einen faden Geschmack erteilten, ausgeschieden und die zurückgebliebenen Arten weiter, teils in Traubenmost, teils in einem ähnlichen durch Zusatz von Zucker auf 33,1% Glykose gebrachten Moste gezüchtet und getrennt. Die letztausgewählten Hefearten wurden darauf in Traubenmost (mit 27,65 und 33,5% Glykosegehalt) geprüft. Nach 7 Tagen waren in einigen der Versuche bei einer Gärungstemperatur von 33—36° ungefähr 23%, in anderen nur 18% des Zuckers verschwunden. Man soll die stark vergärenden Arten in solchen Betrieben verwenden, wo die Temperatur während der Gärung eine hohe ist. Bei dieser Auswahl berücksichtigte Vf. auch den Geschmack und das Bouquet, welche die isolierten Arten dem betreffenden Versuchsweine verliehen. Auch bezüglich ihrer Sporenbildung wurden die Hefen untersucht. Unter anderem fand Vf. Sporen, die 5 Min. langes Erhitzen auf 55° ertrugen, während wieder andere, schon nach derselben Zeit bei 45° zu Grunde gingen. Die Sporen konnten Hitzegrade aushalten, die 5° höher als diejenigen waren, welche die entsprechenden vegetativen Zellen ertragen konnten. Hierdurch war man im stande, die letztgenannten abzutöten und die Sporen allein im lebenden Zustande zurück zu behalten. Die von den Sporen entwickelte Vegetation von Hefezellen gab eine lebhaftere Gärung, als die gewöhnlichen vegetativen Zellen, eine Eigenschaft, die schnell wieder verloren ging und nicht vererbbar war.

Eintrocknen der Sporen auf Papier bei 25—28° C. verursachte in 4 Monaten keine Abschwächung ihrer Fähigkeit, eine energisch wirkende Hefe zu bilden. Nach einjährigem Eintrocknen bei genannter Temperatur waren die Sporen zwar noch lebend, aber in Nährflüssigkeit übertragen, ging ihre Vermehrung nur langsam von statten. (AJP. **6**. Nr. 8; CBk. **13**. 389—90. 23/3.) PROSKAUER.

L. Hugounenq, *Untersuchung über den Durchgang von Caseïnlösungen durch Porzellan.* (An. [6.] **28**. 528—37. — C. **92**. II. 533.) ARENDT.

Green, *Über den Wert der Kupfersalze als Desinfektionsmittel.* Da über dieses Thema nur sehr spärliche Unterss. vorliegen, so hat Vf. das Sulfat, Chlorid, Nitrat, Acetat, Sulfophenolat des Kupfers, die Ammoniumverb. des Sulfats und die Doppelverb. mit Alaun in 1-, 2-, 2,5-, 5- und 10%ig. wss. Lagg. Bakterien gegenüber geprüft. Danach besitzen die Kupfersalze, namentlich das Chlorid, einen nicht unbe-

trächtlichen Desinfektionswert. Das Chlorid tötete in 5%ig. Lsg. Cholerabacillen in 1 Stde., in 2½%ig. Lsg. nach 2 Stdn. Teilweise Abtötung erfolgt schon früher, sogar schon nach 5 Min., das Acetat u. Nitrat in 2,5%ig. Lsg. verhielten sich fast so wie das Chlorid. Vom Sulfophenolat wurden diese Bakterien in 2,5- u. 5%ig. Lsgg. nach 2 Stdn. getötet; die Alaunverb. verhielt sich wie das Acetat. Die Sulfatverbb. wirkten am schwächsten. Die Resultate mit Typhusbacillen ähneln im ganzen denen bei Cholera. Beim Staphylococcus pyogenes aureus bedürfen alle Cu-Verbb. zur völligen Abtötung eine längere Zeitdauer; am wirksamsten war das Chlorid (3 Stdn. in 5%iger Lsg.). In Gemischen von Kot und Urin vernichtete 5%ige $CuCl_2$-Lsg. nach 5 Stdn. jedes Wachstum, in 2,5%ig. erst nach 1 Tag; das gleiche bewirkten 5%ige Sulfophenolat- und Acetatlsgg. Wurden die Kot-Uringemenge sterilisiert und mit pathogenen Keimen geimpft, so wurden im allgemeinen die gleichen Desinfektionswirkungen erzielt. Milzbrandsporen werden von 5%iger $CuCl_2$-Lsg. nach 27 Tagen, von 10%iger erst nach 18 Tagen getötet. Alle anderen Cu-Salze waren noch weniger wirksam. Die Milzbrandbacillen erliegen den Kupfersalzen sehr schnell. Die letzteren erwiesen sich aber als stark entwicklungshemmende Verbb. In eiweifsreichen Lsgg. verhalten sich die Kupfersalze wie das Sublimat, sie fällen das Eiweifs. So wie dies dem Sublimat als Nachteil angerechnet wird, mufs dies auch bei den Kupferverbb. geschehen. Nur die Kupferchloridlsgg. bewirken in eiweifshaltigen Fll. keine Ndd., sondern nur Trübungen. In diesen Ndd. ist das Cu an dem Eiweifs chemisch so fest gebunden, dafs in den Fällungen das Metall erst nach dem Veraschen nachzuweisen war. Zur Anwendung in der Wundbehandlung ist Cuprum bichloratum dem bisher gebräuchlichen Cuprum sulfuricum bei weitem vorzuziehen. (ZH. **13**. 494—511. 3/3. Hyg. Unters.-Stat. des X. Armee-Corps. Hannover.) PROSKAUER.

Lesage und **Mascagne**, *Bakteriologische Studie über Cholera.* Die Unterss. von 201 Cholerafällen in Paris (Hospital St. Antoine) ergaben die Gegenwart von mehreren Mikroorganismen: 1. Kommabacillen, 2. Bacterium coli und 3. eine „polybakteritische Infektion ohne Kommabacillen. Auch bei der ersten Choleraart war niemals der Cholera vibrio allein vorhanden, sondern er befand sich stets in Ggw. des Bact. coli (derselbe ist ein fast nie fehlender Darmbewohner. Der Referent) oder verschiedener anderer Mikroben. Verfasser bezeichnet bestimmte Fälle als „Bacterium Coli-Cholera". Die Zahl der Cholerabacillen stand mit der Schwere der Krankheit nicht im Zusammenhang. (Seitdem wir wissen, dafs die Cholerabacillen ein Gift produzieren, welches in die Körpersäfte diffundiert, hat letztere Beobachtung keinen Wert mehr für die Schwere der Erkrankung. Zudem fehlt es an einer Angabe, ob Fälle untersucht worden waren, welche auf der Höhe der Erkrankung zu Grunde gingen, bezw. in welchem Stadium der Krankheit die Unters. der Fäkalien und des Darminhaltes stattfand. D. Ref.) Schwere und leichte Fälle (?) wurden bei den verschiedensten bakteriologischen Varietäten beobachtet, und es war die Cholera nicht notwendigerweise an die Ggw. von Kommabacillen gebunden, man konnte aus einfachen Diarrhöestühlen eine reichliche Kommabacillenkultur erhalten. (Anm. Die Beobachtung spricht nicht gegen den Kommabacillus als Erreger der Cholera. Man hat bei Matrosen, die auf einem choleraverseuchtem Schiffe sich befanden und geformte, feste Fäces absonderten, darin ebenfalls die Choleravibrionen nachgewiesen. Letztere Fälle zeigen nur, dafs es Menschen giebt, welche gegen Cholera mehr oder weniger immun sind, eine Beobachtung, die auch bei anderen Infektionskrankheiten gemacht worden ist. Solche Menschen, die anscheinend gesund sind, aber doch den Cholerabacillus absondern, sind für die Verbreitung der Krankheit die gefährlichsten. D. Ref.) In den verschiedenen Organen der Leichen treten die pathogenen Mikroben an Zahl allmählich zunehmend in der ersten Stunde nach dem Tode auf (?). Die Symptome der sog. Choleraeaktion (Fieber etc.) scheinen infolge einer sekundären Infektion durch Bakter. coli (!) hervorgerufen zu sein, da man dieses unmittelbar nach

dem Tode in den verschiedensten Organen nachweisen kann. (AIP. 7. 17; ChZ. 17. Rep. 80.) PROSKAUER.

Aufrecht, *Über den Einfluſs stark salzhaltigen Elbwassers auf die Entwicklung der Cholerabacillen.* Der Elbe werden durch die Abflüsse der Soda- u. Kaliwerke in Aschersleben, Staſsfurt u. a. O., ferner durch die Abwässer der Kupferschiefer bauenden Gesellschaft im Mansfeld'schen Gebiete enorme Salzmassen zugeführt. Bei dem im Dezember 1892 und Januar 1893 herrschenden, niedrigen Wasserstande ergab die Unters. als höchsten Gehalt an Rückstand 3648 mg, an Kalk 195,0, MgO 80,0, Chlor 1789,2 und 134,3 mg an organischer Substanz im Liter. Das Elbwasser, welches in Magdeburg nach Filtration durch Sand zu allen ökonomischen und industriellen Zwecken verwendbar war, wurde ungenieſsbar und unbrauchbar. Es entstand die Frage, die bei der drohenden Cholerageſahr nahe liegt, ob ein Flusswasser mit so hohem Kochsalzgehalte für den Cholerabacillus ein geeigneter Aufenthalt sei. Das Ergebnis dahin zielender Verss. war, daſs dieser Bacillus in Elbwassergelatine sich genau so gut zu entwickeln vermochte, wie auf 1% Soda enthaltender, gewöhnlicher Gelatine, und auf beiden besser, wie auf gewöhnlicher leicht alkal. Nährgelatine. Dieses Resultat wurde auch noch mit eingedampftem Elbwasser erzielt, welches am 5. Februar infolge erheblichen Wasserwuchses der Elbe nur 1340,5 mg Rückstand, 110,4 mg CaO und 592,7 mg Cl im Liter enthielt. Daraus schlieſst Vf. weiter, daſs stark salzhaltiges Elbwasser der Entw. der Cholerabacillen Vorschub zu leisten vermag. Da auch bei Hamburg bei niedrigem Wasserstande das Elbwasser einen hohen Kochsalzgehalt aufweist, so dürfte derselbe bei der Hamburger Choleraepidemie für das Fortkommen der Cholerabacillen günstig gewesen sein. (CBk. 13. 353—56. 23/3. [26/3.] Magdeburg.) PROSKAUER.

J. N. Dávalos, *Über die Gärung des Tabaks.* Nach einer kurzen Vorbemerkung über die chemische Zus. der Nicotianablätter und die Art und Weise, wie dieselben in das „edle Kraut" umgewandelt werden, beschreibt Vf. seine Verss. über die Isolierung der bei der Tabakgärung vorkommenden Mikroorganismen. Es wurde eine Hefeart (der sog. „Schimmel" der Tabakspflanzer) u. mehrere Bacillenarten getrennt und unter letzteren einer gefunden, der für Meerschweinchen pathogen war. (Crón. médico-quirúrgica Habana. 1892. Nr. 15; CBk. 13. 391—92. 23/3.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

W. Detmer, *Der direkte und indirekte Einfluſs des Lichtes auf die Pflanzenatmung.* Bei diesen unter Leitung des Vfs. von AERBOE ausgeführten Verss. wurde ein von CO_2 befreiter Luftstrom über die Untersuchungsobjekte, Wurzeln von Keimpflanzen, junge Fruchtkörper von Pilzen und Blüten, geleitet, wobei die Temperatur sowohl im Dunklen als im diffusen Lichte und bei direkter Bestrahlung konstant erhalten wurde. Die Produktion der CO_2 war nicht durch den Beleuchtungswechsel bedingt. Sämtliche Untersuchungsobjekte atmeten bei Lichtzutritt übrigens ebenso energisch wie im Dunklen. Einen indirekten Einfluſs haben die Beleuchtungsverhältnisse auf die Pflanzenatmung dadurch, daſs eine Beziehung zwischen der Gröſse der Assimilation u. der Atmungsenergie besteht. Die Atmung wird im allgemeinen um so lebhafter erfolgen, je erheblicher die Menge der durch Assimilation gebildeten N-freien Substanzen ist, und länger dauernde Hemmung der assimilatorischen Thätigkeit der chlorophyllhaltigen Zellen wird eine Depression der Atmungsgröſse zur Folge haben müssen. Die Verss. mit Lupinus luteus bestätigten diese Voraussicht. Aus demselben Grunde kann die Möglichkeit einer täglichen Periodizität der Wurzelatmung bei normalen Vegetationsbedingungen von vornherein keineswegs in Abrede gestellt werden. Es ist denkbar, daſs mit steigender Licht-

intensität und mit zunehmender Assimilation auch die CO_2-Produktion der Wurzeln wächst, weil die Menge des ihnen zur Verfügung gestellten Atemmaterials wächst. Der Lichtmangel kann dann den entgegengesetzten Erfolg haben, und hieraus würde eine durch indirekte Wirkung der Beleuchtungsverhältnisse hervorgerufene tägliche Periodizität der Wurzelatmung folgen.

Thatsächlich haben die Unterss. ergeben, dafs gesunde und normal beleuchtete Maispflanzen keine tägliche Periodizität der Wurzelatmung erkennen lassen. Offenbar ist unter solchen Umständen die Menge der am Tage durch Assimilation gebildeten und den Wurzeln zugeführten organischen Stoffe so erheblich, dafs die Wurzeln dieselben gar nicht in einer Nacht verbrauchen. Die Atmungsgröfse der Wurzeln erfährt daher auch nachts keine Verminderung. (Bot. **11**. 139—48. 25/3. Jena.) SACHSSE.

W. Detmer, *Zur Kenntnis des Stoffwechsels keimender Kartoffelknollen.* Nach früheren Beobachtungen des Vfs. führen in trockener Luft bei Lichtzutritt gekeimte Kartoffelknollen gar keine oder nur Spuren von Glykose, während die in trockener Luft im Dunklen gekeimten Knollen sehr reich daran sind. Diese Beobachtung gab den Ausgangspunkt der folgenden von ZIEGENBEIN durchgeführten Unters. über den Stoffwechsel der bei Lichtzutritt und im Dunklen keimenden Kartoffelknollen. Die Kartoffeln gelangten teils in trockener Luft im Dunklen und im Lichte, teils in feuchter Luft ebenfalls im Dunklen und im Lichte zur Keimung. Es fällt vor allem auf, dafs die in trockener Luft gekeimten Dunkelknollen in Übereinstimmung mit den früheren Angaben des Vfs. weit mehr Zucker enthalten als die entsprechenden Lichtknollen. In feuchter Luft gestaltet sich dagegen der Zuckergehalt der Lichtknollen gröfser als derjenige der Dunkelknollen. Ferner sieht man, dafs die Lichtknollen (trocken u. feucht) mehr CO_2 erzeugen als die Dunkelknollen. Man könnte dies auf den höheren Wassergehalt, bez. Zuckergehalt der Lichtknollen zurückführen, indes reicht die Berücksichtigung dieses Umstandes zur Erklärung des Unterschiedes nicht aus. Bei Ausführung der Atmungsversuche befanden sich sämtliche Knollen (einerlei ob sie vorher im Lichte oder im Dunklen gekeimt hatten) in einem verdunkelten Respirationsgefäfs, und Vf. nimmt an, dafs das Licht in den Knollen, die während der Keimung beleuchtet waren, Zustände induziert habe, die auch im Dunklen nachträglich erhalten blieben und die gesteigerte CO_2-Produktion herbeiführten. (Bot. **11**. 149—53. 25/3. Jena.) SACHSSE.

Joffre, *Aufnahme der Phosphorsäure durch die Wurzeln der Pflanzen.* Vf. hält es für kaum möglich, dafs die Wurzeln durch die in ihnen enthaltene Säure unl. Phosphate in Lsg. bringen können. Eine polierte Apatitplatte wird von den Wurzeln nicht angegriffen. Vf. glaubt, dafs die Phosphorsäure der Superphosphate längere Zeit bis zu ihrem Zurückgehen braucht, und dafs die junge Pflanze daher Zeit hat, sich aus dieser Quelle mit einem Vorrate von Phosphorsäure zu versehen. (BPar. [3.] **9**. 165. [24/2.*] 20/3.) SACHSSE.

C. Chabrié, *Funktion der Nieren.* Die physikalischen Vorgänge in der Niere kann man mit der Dialyse und der Filtration unter Druck durch Porzellanfilter vergleichen, wobei das Molekularvolum eine Rolle spielt (vergl. **92**. I. 172). Vf. teilt ferner eine grofse Zahl Harnanalysen bei Nephritis u. Analysen von Fll. aus Nierengeschwülsten mit. (BPar. [3.] **9**. 162. [24/2.*] 20/3.) SACHSSE.

Erich Harnack und **Joh. Remertz**, *Über die Beeinflussung der Schwefel- und Stickstoffausscheidung im Hundeharn durch das Chloralhydrat u. Amylenhydrat.* Die Verhältnisse der Schwefelausscheidung wurden zuerst am gesunden, auf N-Gleichgewicht gebrachten Hunde festgestellt. Im Hundeharn kommt der Schwefel in vier, nicht wie beim Menschen nur in drei verschiedenen Formen vor, nämlich A. als einfache H_2SO_4,

B. als gepaarte Schwefels., C. als unterschweflige S. (fehlt beim Menschen) u. D. als org. Schwefelverb. Um C. zu ermitteln, wurde zuerst A + B., dann B. allein (nach BAUMANN-SALKOWKI's Verf.) bestimmt, worauf sich durch Subtraktion auch A. ergab. Sodann wurde A + C. nach Ansäuern des Hundeharns mit Essigs. und Versetzen mit $BaCl_2$-Lsg. bestimmt; der Nd. enthält das Sulfat neben dem Dithionit, worauf sich durch Subtraktion von A. auch C. ergab. D. ist der Rest des Gesamtschwefelgehaltes des Harns nach Abzug von A + B + C.

Das Chloralhydrat bedingte eine Vermehrung der Schwefelausscheidung (um 18%), welche in einer Zunahme der org. Schwefelverbb., des unoxydierten Schwefels besteht. Die anorgan. Schwefelverbb. werden von 81 auf 49% herabgedrückt, indes die org. (B + D) sich von 19 auf 51 erheben. Das Amylenhydrat steigert die gesamte Schwefelausscheidung nicht u. vermindert die H_2SO_4 zu gunsten der org. Schwefelverbb. Hieraus läfst sich eine Abschwächung der Oxydationsprozesse im Organismus erschliefsen.

Das Chloralhydrat steigerte nicht die Harnstoffausscheidung, es trat sogar am 1. u. 2. Tage nach Darreichung einer Einzeldosis stets eine Abnahme der Harnstoffausscheidung ein, die jedoch durch ein am 3. u. 4. Tage folgendes Plus aufgehoben wurde. Dagegen war eine Steigerung der Gesamtstickstoffausscheidung, die indes auch erst am 3. Tage nach der Einführung von 5 g Chloralhydrat beginnt und bis zum 6. Tage andauert, wahrzunehmen. Das N-Plus wird nicht als Harnstoff (bezw. in den mit $Hg(NO_3)_2$ gefällten Substanzen) zur Ausscheidung gebracht, sondern in anderen org. Verbb., wahrscheinlich mit dem Schwefel zusammen. Es handelt sich hier nicht um eine Verstärkung der Oxydationsprozesse, sondern wohl nur um einen vermehrten Zerfall von Eiweifskörpern, wahrscheinlich von Gewebseiweifs, wofür das im Chloralhydrat vorhandene Chlor verantwortlich gemacht werden kann. Dieses wird nach längerer Zeit als Chlorid im Harn ausgeschieden. — Das Amylenhydrat verringert die Harnstoff- und Gesamt-H-Ausscheidung, wobei es sich um eine Abschwächung der Oxydationsprozesse im Körper handelt. Beide Hypnotica wirken also als solche schwächend auf die Verbrennungsprozesse im Körper ein, womit sicherlich auch die Abnahme der Temperatur im Zusammenhang steht. Diese Wirkung ist beim Amylenhydrat stärker als beim Chloralhydrat, Ergebnisse, welche mit den von KAST u. MESTER, sowie von RUDENKO mit Chlf. angestellten Verss. übereinstimmen.

Aus ihren Unterss. betrachten Vff. folgendes als erwiesen: 1. Was bisher von den Jodverbb. bekannt war, innerhalb des Organismus eine theilweise Zers. unter Abspaltung von J zu erleiden, das trifft auch für verschiedene Chlorverbb. zu; das freigewordene Cl veranlafst eine Mehrzersetzung von N- u. schwefelhaltigem Material des Körpers, wodurch der Harnstoffgehalt des Harnes nicht erhöht wird. — 2. Diese Wirkung des Halogens hat mit der hypnotischen des Alkylderivates gar nichts zu thun, sie tritt erst ein, wenn diese abgelaufen, ist unnütz u. unter Umständen sogar schädlich. Die lähmende Wirkung dieser Stoffe auf das Gehirn hat vielmehr stets eine gewisse Abschwächung der Oxydationsprozesse im Körper zur Folge. — 3. Chloralhydrat und Chlf. verhalten sich nach allen diesen Richtungen hin in völlig gleicher Weise, woraus indessen nicht etwa gefolgert werden darf, dafs letzteres aus ersterem im Körper sich bilde. — 4. Der Ersatz jener Mittel durch chlorfreie Alkylderivate mufs im Interesse der praktischen Heilkunde als wünschenswert bezeichnet werden. (FM. **11**. 265—70. 1/4. [März.] Halle a. S. Pharmakol. Inst.) PROSKAUER.

W. Maxwell, *Bewegung des Elementes Phosphor in dem Mineral-, Pflanzen- und Tierreich und die biologische Funktion der Lecithine.* Der Vf. hat (**91**. I. 364) gezeigt, dafs die in den Samen in anorganischer Form vorhandenen Phosphate während der Keimung allmählich in die organischen Verbb., die Lecithine, übergehen. Um den Kreislauf des Phosphors bei Tieren zu verfolgen, untersuchte der Vf. den Gehalt

von Hühnereiern in verschiedenen Stadien der Brütung an anorganischem und organischem Phosphor. Der letztere wurde bestimmt, indem der gesamte Inhalt der Eier nebst der Schale 6 Stunden mit absol. A. am Rückflufskühler gekocht und dann noch 10 Stunden mit Ä. ausgezogen wurde. Der alkoh. Extrakt wurde zur Trockne gebracht, mit Ä. ausgezogen, die vereinigten äther. Lsgg. wurden eingedampft, der Rückstand mit Alkalisalzen verascht, die Phosphorsäure in der Asche als Magnesiumpyrophosphat bestimmt und auf Lecithin berechnet. Vorversuche ergaben, dafs Hühnereier während 15-tägiger Bebrütung 14,90% Gewichtsverlust erleiden, nach vollständiger Ausbrütung 18,43%. Die Verteilung des Phosphors im Ei ist:

Brutzeit	Organischer Phosphor		Anorganischer Phosphor	
	Pyrophosphat	Prozente	Pyrophosphat	Prozente
0 Tage	0,1677	58,5	0,1188	41,5
12 Tage	0,0931	37,1	0,1567	62,9
17 Tage	0,1072	43,0	0,1421	57,0
20 Tage	0.0896	27,0	0,2419	73,0

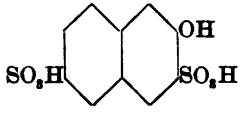
Es folgt hieraus, dafs im ersten Stadium der Brütung organischer Phosphor in anorganischen verwandelt wird, dafs dann aber ein Stadium folgt, in welchem die umgekehrte Verwandlung des anorganischen in organischen Phosphor überwiegt. Eine Zunahme des organischen Phosphors vom 10. bis zum 17. Bruttage hat auch HOPPE-SEYLER beobachtet. Im tierischen Organismus spielt die Verwandlung von anorganischem in organischen Phosphor eine grofse Rolle, da die Lecithine im Verdauungskanal gröfstenteils zerstört werden, ihr Phosphor also als anorganischer Phosphor resorbiert wird. (AmCh. **15**. 185—95. März. U. S. Dep. of Agriculture.) BODLÄNDER.

Pharmazeutische Chemie.

H. Bornträger, *Über wertvolle und interessante Seifen des Olivenöls.* Die folgenden Seifen (oder Ölate) werden durch Fällen der entsprechenden Salzlsg. (1 : 10) mit flüssiger Kaliseife und darauffolgendes Ausschmelzen, bis alles W. verdampft ist, dargestellt. — Das Ammoniumölat soll sich als Harzpomade eignen, harzs. Ammon als Bartwichse, wobei nach Meinung des Vf. das Ammoniak auf den Haarwuchs dieselbe günstige Wirkung ausüben soll wie auf den Pflanzenwuchs. Die Kalkseife, in flüssiger Seife (1 : 10) gelöst, soll für Brandwunden und Frostballen gut sein und soll auch als Maschinen- und Wagenschmiere benutzt werden. Das Zinkölat, in flüssiger Seife oder Öl gelöst, ist ein schmerzloses Mittel gegen Ausflüsse der Harnröhre, das basische Chromölat soll sich zum Fixieren von Gold u. Silber auf Porzellan brauchen lassen (1 kg Glanzgold auf 10 g Chromölat gelöst in 100 g Schwefelbalsam), und die beim Glühen entstehende Legierung von Gold und Chrom soll sehr feuerbeständig sein. Das Quecksilberölat, in Spuren zugesetzt, ermöglicht die Herstellung einer 95%igen grauen Salbe, das Morphiumölat, in A. gelöst u. auf Watte gegossen, stillt Zahnschmerzen. Aluminiumölat, in Ä. und PAe unl., eignet sich zur Herstellung wasserdichter Stoffe, Eisenölat, in beiden Agenzien l., als Metallanstrich und Möbelbeize, Uranölat verhält sich beim Verbrennen wie Rhodanquecksilber. Vf. wird diese Unterss. noch vervollständigen. (Vielseitigere Verbb. als diese Ölate dürfte es nicht leicht geben. D. Ref.) (DCh. **8**. 93—94. März 93. Nerchau i. S.) MUHLERT.

Darstellung *des Alumnols.* Nach dem französischen Patente 222 135 der Compagnie parisienne des couleurs d'aniline besitzen die Al-Salze der α- und β-Naphtol-

sulfosäure astringierende und antiseptische Wirkung. Das Alumnol des Handels ist das *Aluminiumsalz der β-Naphtoldisulfosäure R.* Man erhält β-Naphtoldisulfosäure R durch Erhitzen von β-Naphtol mit 3 Tln. konz. H_2SO_4 auf 110°. Gleichzeitig entsteht β-Naphtoldisulfosäure G, deren Salze von derjenigen der ersten Säure durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. zu trennen sind. Die Säure R giebt bei Überführung in Azoverbb. rötere Nuancen als die mit G (gelb) bezeichnete. — Das Alumnol wird entweder aus dem Na-Salz der Säure R durch Überführung in das Ba-Salz und Umsetzung des letzteren mit $Al_2(SO_4)_3$ oder durch Absättigen der freien Säure R mit $Al(OH)_3$ dargestellt. Die genaue Analyse des Alumnols selbst steht noch aus. (PZtg. **38**. 167.) HEFELMANN.



2,3,6

Léo Vignon, *Einwirkung der Baumwolle auf Sublimat, der aus verdünnten Lsgg. absorbiert wird.* Das Quecksilber, das durch Eintauchen von Baumwolle aus verd. Sublimatlsgg. absorbiert wird, ist in drei verschiedenen Zuständen vorhanden. Ein Teil ist l. in k. W.; ein anderer Teil ist l. in k., angesäuertem W., und ein Teil kann endlich in der Siedehitze durch wss. Kochsalzlsgg. gelöst werden. Gebleichte Baumwolle fixiert aus verd. Sublimatlsgg. im Verhältnis zur Salzsäure überschüssiges Quecksilberoxyd, die Fixierung kann das Verhältnis 3 HgO auf 1 HCl überschreiten. Wenn diese Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann einige Tage in W. getaucht wird, so giebt sie nur einen Teil ihres Quecksilbers als Sublimat, $HgCl_2$, und Chlorwasserstoffsäure ab, sie behält Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2. Wahrscheinlich entsteht der Calomel nach der Gleichung:

$$HgCl_2 + HgO = Hg_2Cl_2 + O,$$

wobei der O die Cellulose in Oxycellulose umwandelt. Durch Einw. einer Temperatur von 60° während einiger Stunden vermindern sich Chlorid u. Oxyd, u. der Calomel steigt. (Cr. **116**. 645—47. [20/3.*].) SACHSSE.

A. Hennig, *Über Tolysal.* Das Tolysal (S. 709) ist in Dosen von 3—6 g in ½—1 std. Zwischenräumen, nach der Formel 2 + 1 + 1 g etc. gereicht, ein aufserordentlich zuverlässiges Mittel beim akuten Gelenkrheumatismus. In Dosen von 1—3,0 g bewährt es sich als kräftiges Anodynum und ebenso als Antifebrile. Als Antirheumaticum war es auch in solchen Fällen wirksam, wo andere Medikamente, wie Natriumsalicylat, Antipyrin, Phenacetin, Salol wirkungslos blieben. Nebenerscheinungen nach dem Gebrauch der Verb. wurden nicht beobachtet. (DMW. 1893. Nr. 8; ChZ. **17**. Rep. 80. 25/3.) PROSKAUER.

P. Guttmann, *Über Tolypyrin.* Das Tolypyrin (THOMS S. 708 u. RIEDEL S. 709) besitzt eine ausgeprägte antipyretische Wirkung; 4 g, in Einzeldosen zu je 1 g in stündl. Zwischenräumen verteilt, erniedrigen die Temperatur um mindestens 1,5° C., meist um 2° C. und darüber. 4 g davon sind gleichwertig mit 5—6 g Antipyrin. Der Abfall der Temperatur erfolgt ohne jede unangenehme Nebenwirkung. Die sämtlichen vom Vf. am Krankenbette gemachten Beobachtungen führten ihn zu dem Schlusse, dafs mit dem Tolypyrin als antipyretisches, antirheumatisches u. antineuralgisches Mittel durchaus ebenso günstige Erfolge erzielt werden, wie mit dem Antipyrin. (Bkl. **30**. 249; ChZ. **17**. Rep. 80. 25/3.) PROSKAUER.

Albert Gascard, *Über das Wachs des Schellacks.* Der Schellack kann durch Behandeln mit heifsem A. von 95° in drei Teile zerlegt werden. 1. Unlösliches, welches aufser groben Verunreinigungen eine wachsartige Substanz von F. 92° enthält. 2. Die harzartige Substanz, l. in kaltem A. 3. Das aus dem A. beim Erkalten auskrystallisierende eigentliche Schellack-Wachs (GASCARD **88**. 889; BENEDICT und ULZER **88**. 1453). Die bei 92° schm. Substanz (1) ist Melissinsäuremyricyläther $C_{60}H_{60}(C_{60}H_{60}O_4)$.

Der durch Verseifung daraus gewonnene Myricylalkohol hat F. 88°, welcher auch, wie ein besonderer Versuch des Vf's. darthat, dem aus Wachs dargestellten zukommt, für welchen man früher F. 85° annahm. — Das in h. A. l. Wachs (3) enthält 2,50% freien Myricylalkohol und etwas freien Cerylalkohol. Durch Verseifung des Wachses mit alkoh. Kali erhält man neben neuen Mengen dieser Alkohole aus der abgekühlten alkoh. Kalilauge als K-Salze auskrystallisierende Melissinsäure u. Cerotinsäure. Von den mit ausfallenden Alkoholen werden sie durch L. in W., Fällen mit $CaCl_2$ u. Extraktion des getrockneten Nd. mit Bzn. erhalten. Aus den alkoh. Mutterlaugen gewinnt man noch Ölsäure, Cerotinsäure u. Palmitinsäure neben kleinen Mengen anderer SS. von aromatischem Geruch. Erstere S. bildet ein in W. unl., in Ä. l. Bleisalz, Cerotinsäure ein in alkoh. Lsg. fällbares Mg-Salz, aus den Laugen davon wird die Palmitinsäure als Barytsalz gefällt. Cerotinsäure und Cerylalkohol treten gegen die übrigen Bestandteile erheblich zurück. — Die Öls. ist begleitet von Harzss. von sehr hohem Mol.-Gew. — Durch Erhitzen von Myricylalkohol mit wachsfreiem Harz auf 140° im Rohr erhielt Vf. ein künstliches Wachs, welches aus A. u. Bzn. in Krystallen vom F. 84° erhalten wird. (JPCh. [5]. **27**. 365—12. [1/4.*].) MUHLERT.

E. Merck, *Über das Antispasmin und dessen Prüfung.* In dem Antispasmin, *Narceïnnatrium-Natriumsalicylat*, ist es Vf. gelungen, ein reines und ll. Narceïnpräparat darzustellen, mit dem DEMME gute therapeutische Erfolge erzielt hat, während PETIT, PAUL, BARDET und VIGIER das neue Präparat sehr ungünstig beurteilen. Vf. wendet sich gegen letztere Kritik u. giebt folgende Prüfungsvorschrift für das Antispasmin: Man l. 1 g Antispasmin in 30 ccm W., säuert mit Essigsäure an und läfst ca. 1—2 Stunden stehen, wobei sich das Narceïn, gemengt mit etwas Salicylsäure, abscheidet. Man filtriert den Nd. unter Absaugen ab und wäscht mit so viel k. W. aus, dafs das Filtrat 50 ccm beträgt. Das getrocknete Filter wird zur Entfernung der Salicylsäure mit Ä. gewaschen. Es sollen ca. 40% Narceïn zurückbleiben. Antispasmin enthält 50% Narceïn, man erhält jedoch nur 10%, weil sich Narceïn aus seinen Lsgg. nur mit grofsen Verlusten abscheiden läfst. — Das auf obige Weise erhaltene Narceïn zeigt alle Rkk. des reinen Narceïns, z. B. auch die Dunkelblutrotfärbung mit konz. H_2SO_4 von 150°. Antispasmin zeigt anfangs gelbrötliche Färbung, nach dem Erhitzen auf 150° jedoch eine dunkelgrünliche Färbung infolge der Ggw. von Salicylsäure. Säuert man die obigen 50 ccm Waschlauge stark mit HCl an, so fällt Salicylsäure grofsenteils aus; durch den zum Waschen gebrauchten Ä. läfst sie sich der Waschlauge vollkommen entziehen. (PCH. **34**. 173—74. Darmstadt.) HEFELM.

Masson, *Die wirksamen Bestandteile der Bryoniawurzel.* Zur Darst. des *Bryonins* verdampft DULONG den abgeklärten Saft der Bryoniawurzel ein zum Extrakt, nimmt das Extrakt mit A. auf, verdunstet das alkoh. Extrakt und l. es in W. Auf diese Weise wird das Harz nur unvollständig abgeschieden und das Bryonin durch Salze und Farbstoffe verunreinigt erhalten; BRANDES und TRINHABER fällen das wss. Extrakt mit Bleiessig aus, zers. den Pb-Nd. mit H_2S, verdampfen das Filtrat vom PbS und nehmen den Rückstand mit A. auf. Auch nach diesem Verf. wird nur unreines und partiell zers. Bryonin erlangt. — Verf. Vfs. zur Darst. des Bryonins. Frische, gereinigte Bryoniawurzel wird in runde Scheibchen geschnitten, getrocknet, gröblich gepulvert und mit k. W., dem 3% HCl zugesetzt sind, erschöpft. Der ausgewaschene Rückstand wird getrocknet. — Das saure wss. Extrakt wird mit Tannin ausgefällt, der Nd. mit 3% HCl haltendem W. verrieben, das W. abdestilliert, der Rückstand getrocknet, pulverisiert und mit 90%ig. A. erschöpft. Der filtrierte, alkoh. Auszug wird mit ZnO zers. und vom Zn-Tannat abfiltriert. Das verdunstete Filtrat liefert unreines Bryonin. — Der mit W. erschöpfte Rückstand der Wurzel liefert bei der Extraktion mit 95%ig. A. das unreine Bryoniaharz, das durch Auskochen mit angesäuertem W. und Ausschütteln mit Ä. rein erhalten wird.

Reinigung des Bryonins: Man nimmt das unreine Bryonin mit dem gleichen Gewicht 5%ig. HCl auf und dialysiert die trübe Fl. Die dialysierte Fl. wird filtriert, zur Trockne verdampft, mit möglichst wenig absol. A. aufgenommen und mit absol. Ä. gefällt. Der mit Ä. gewaschene und bei 100° getrocknete Nd. ist reines Bryonin. *Bryonin* bildet ein weifses, amorphes Pulver von sehr bitterem Geschmack; es ist l. in W. und A., völlig unl. in Ä. und Chlf., $[\alpha]_D = +41{,}25$. Das Drehungsvermögen ist scheinbar unabhängig von der Konzentration. Es bleibt unverändert bis 190—195° und erweicht, ohne zu schm., bei 208°. Bryonin liefert Ndd. mit Tannin, ammoniak. Pb-Acetat, nicht mit Bleiessig. Der voluminöse Pb-Nd. mufs mit A. ausgewaschen werden. Zusatz einer Spur Alkali trübt die alkoh. Bryoninlsg. Mit H_2SO_4 giebt es eine wenig charakteristische Braunrotfärbung; reines Bryonin liefert nie eine Blau- oder Grünfärbung. — Durch Sd. mit verd. H_2SO_4 spaltet sich Bryonin in Glykose und ein in A. l., in Ä. unl. Harz, *Bryogenin*. Bryonin liefert 83,8% Bryogenin und 34,10% nicht kryst. Glykose. Bryogenin ist ein gelblicher, amorpher Körper, $[\alpha]_D = +105$. Es erweicht bei 130°, schmilzt bei 210° und zers. sich bei 250°. Es ist ll. in verd. alkal. Lsg. Setzt man zu der absol.-alkoh. Lsg. eine Spur Alkali, so fällt ein pechiger Nd., l. in W., dessen wss. Lsg. ein unl. Bleisalz liefert. Konz. k. H_2SO_4 l. Bryogenin mit roter Farbe, die von W. zerstört wird; beim Erhitzen erscheint eine schöne Violettpurpurfärbung. Zus.: $C_{28}H_{19}O_4$. — *Bryonin* hat die Formel: $C_{84}H_{24}O_9$ und liefert durch Aufnahme von 2 Mol. H_2O beim Behandeln mit verd. Säuren: 1 Mol. Glykose und 2 Mol. Bryogenin. Vf. betrachtet das Bryonin als folgendermafsen konstituiert: $C_{12}H_{10}O_{10}$, $2(C_{28}H_{19}O_4)$. *Bryoresin* (Bryoniaharz) erweicht bei 25° und bildet eine rote, amorphe M., unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Eg. und alkal. Lsgg., Formel: $C_{87}H_{84}O_{18}$. Die Alkalisalze bilden rote Pulver, l. in W. und A.; sie sind in der Bryoniawurzel fertig gebildet enthalten. — Die Bryoniawurzel besitzt bekanntlich purgierende Wirkung. Bei Erwachsenen bewirkte eine mittlere Dosis von 1 g *Natriumbryoresinat* 8—10 Stühle. Vf. nimmt an, dafs Bryonin, in sehr geringen Gaben verabreicht, andere therapeutische Wirkungen ausübe, und will diesbezügliche Verss. mit reinem Bryonin anstellen. (JPCh. [5.] **27**. 300—7. Epernay.) HEFELM.

Agrikulturchemie.

H. Bornträger, *Das Wirksame im Torf und die Humussäure.* Dadurch, dafs die Humussäure das Ammoniak und das im Torfe reichlich vorhandene Eisenoxyd den Schwefelwasserstoff bindet, macht der Torf die Jauche geruchlos. Die Torffaser besorgt die Absorption von sämtlichen wertvollen Stoffen und Salzen mit Ausnahme des Kochsalzes. Ist ein Torf sehr porös, dagegen arm an Humussäure, so wird er nur absorbieren, nicht aber geruchlos machen, ist er aber nicht porös, so wird er nicht genügend absorbieren. Am besten wirkt der humusreiche Moostorf mit ca. 4% Humussäure, welcher sehr porös und leicht ist, während z. B. der schwarze Bremer Heidetorf trotz seiner 20% Humussäure sehr mangelhafte Wirkung zeigt. Vf. hat in der gewöhnlichen Weise aus Torferde Humussäure dargestellt. Die Humussäure l. sich in Seifelösung, 100 g flüssiger Seife l. 2 g Humussäure. Eine Humusseife würde ein gutes Desinfektionsmittel sein. (DCh. **8**. 49—50. 14/2.) SACHSSE.

N. T. Lupton, *Der Einfluſs der Zersetzung organischer Substanz auf natürliche Phosphate.* Um zu prüfen, wie weit feingemahlene, nicht aufgeschlossene Phosphate durch den Einfluſs des Humus oder beigemengter organischer Substanz für die Ernährung der Pflanzen nutzbar gemacht würden, stellte der Vf. Anbauversuche mit Baumwolle an, in welchen unter sonst gleichen Bedingungen einzelne Parzellen mit gemahlenem Floridaphosphat oder mit Superphosphat gedüngt wurden. In manchen Fällen wurde den Phosphaten Baumwollsamenmehl beigemengt, in anderen nicht.

Die Ernteergebnisse zeigten, dafs das gepulverte Rohphosphat auf gutem, wie auf schlechtem Boden ebenso gut, wenn nicht besser wirkte, wie das Superphosphat, und dafs die Anwesenheit von Baumwollsamen oder Baumwollsamenmehl nicht nötig ist, um das Rohphosphat wirksam zu machen. Versuche im Laboratorium ergaben, dafs die Vermischung mit Baumwollsamen oder Baumwollsamenmehl auch nach $^1/_4$ Jahr langem Stehen die Menge der disponiblen Phosphorsäure in fein gemahlenen Phosphaten von Florida oder Süd-Carolina nicht vermehrte. (JAm. **14**. 353—59. Auburn, Alabama.) BODLÄNDER.

A. Müntz und **H. Coudon**, *Die ammoniakalische Gärung des Erdbodens.* Um zu prüfen, ob die Entwicklung von NH_3 aus den stickstoffhaltigen Bodenbestandteilen ein rein chemischer Prozefs ist oder durch die Thätigkeit von Mikroben hervorgerufen wird, wurden verschiedene Ackerböden durch Erhitzung auf 120° in einer Autoklave sterilisiert und dann für sich oder nach Einimpfung von unsterilisiertem Boden stehen gelassen. Es ergab sich niemals NH_3-Bildung in sterilisierten, sehr reichliche in denselben Böden, die nicht sterilisiert oder mit unsterilisiertem Boden vermischt waren. Von fünf aufs Geratewohl aus den Mikroben des Bodens isolierten Arten riefen alle in Bouillon, alle aufser einer in sterilisiertem Boden NH_3-Entw. hervor. Reichliche NH_3-Bildung in Bouillon und Ackerboden bewirken ferner die Schimmelpilze Mucor racemosus und Fusarium Müntzii. Ammoniak scheinen also fast alle im Boden vorkommenden Arten von Mikroorganismen aus den organischen Bodenbestandteilen zu entwickeln. (Cr. **116**. 395—98. 20/2.) BODLÄNDER.

M. Schmoeger, *Der Phosphor im Moorboden.* Es ist eine bekannte Thatsache, dafs man durch direkte, kalte Extraktion des Moorbodens mit starken Mineralsäuren wesentlich weniger Phosphorsäure erhält, als bei der Analyse des veraschten Moores. Vf. hat auf Veranlassung von FLEISCHER versucht, die Frage zu beantworten, in welcher Form der nicht direkt durch Säuren extrahierbare Phosphor enthalten ist. In Betracht können dabei nur lecithinartige Körper oder phosphorhaltige Proteïnkörper, also Nucleïne, kommen. Lecithin war nicht vorhanden. Zur Konstatierung der Anwesenheit von Nucleïnen schien deren Eigenschaft, bei energischer Behandlung mit h. W. ihren Phosphor in Form von Phosphorsäure abzuspalten, sehr brauchbar. Vf. behandelte daher das Moor mit W. unter Überdruck bei etwa 150—160° und verglich die dann durch Säuren in Lsg. gehende Phosphorsäure mit der, die nach dem Veraschen des Moores und bei seiner direkten Behandlung mit Säuren in Lsg. gebracht werden konnte. Bei den meisten Verss. wurde im gedämpften Moore durch darauf folgendes Extrahieren mit HCl vollständig oder annähernd so viel Phosphorsäure gefunden, wie im veraschten Moore, und wenn man dies, sagt Vf., durch Abspalten von Phosphorsäure aus im Moore vorhandenen Nucleïnen erklärt, so scheint dies wohl nicht sehr gewagt. (B. **26**. 386—94. 27/2.) SACHSSE.

J. Hansen, *Die Wirkung des Düngens und Eggens der Wiesen.* Als Resultate dieser dreijährigen Wiesendüngungsversuche lassen sich folgende Sätze aufstellen. Durch Düngung mit Thomasschlacke und ganz besonders diese in Verb. mit Kaïnit kann man den Ertrag der Wiesen ganz bedeutend steigern. Auch Kaïnit allein bewirkt wenigstens teilweise eine nicht unbedeutende Ertragssteigerung. Beide Düngungsarten sind sehr rentabal. Düngungen mit den genannten Mitteln, besonders mit Thomasschlacke, steigern den Ertrag nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ, indem sie sehr viele Wicken- und Kleearten hervorbringen. Chilesalpeter steigert den Ertrag nicht unbedeutend, jedoch nur für einen Schnitt. Aufserdem werden nur die Gräser u. nicht auch die Leguminosen in ihrem Wachstume begünstigt. Gegenüber der Thomasschlacke u. dem Kaïnit ist eine Chilesalpeterdüngung nicht rentabel genug. Die Jauche begünstigt ebenfalls ausschliefslich das Wachstum der Gräser, allerdings in nicht unbedeutendem Mafse. Die Wirksamkeit erstreckt sich nur auf

einen Schnitt. Eine Zugabe von Thomasschlacke zur Jauche erhöht die Wirksamkeit der Jauche. Allein es können sich wegen der üppigen Entwicklung der Gräser im ersten Schnitt nur wenig Leguminosen entwickeln. Es ist deshalb empfehlenswert, die Jauche nicht auf die Wiesen zu bringen oder, falls dies dennoch geschehen soll, zu jedem Schnitt. Thomasschlacke wendet man besser für sich allein an. — Das Eggen ist auf nicht moosigen Wiesen, wenigstens, soweit dieselben milden Boden besitzen, nachteilig, wenn mit Thomasschlacke u. Kaïnit zusammen oder mit einem dieser Düngemittel allein gedüngt worden ist. Es erklärt sich dies daraus, dafs das Eggen die Leguminosen in ihrer Entwicklung stört. (JLw. **40**. 309—41. 26/2.) SACHSSE.

F. Hannén, *Einfluſs der physikalischen Beschaffenheit des Bodens auf die Diffusion der Kohlensäure.* Durch locker geschichteten Boden diffundiert CO_2 in Mengen, die um so gröſser sind, je feinkörniger die Bodenteilchen sind, und für die an erster Stelle das Gesamtvolum aller Poren maſsgebend ist. Ammoniakgas diffundiert nach derselben Regel. Bei verschiedener Struktur des Bodens diffundierten fast ganz gleiche Mengen CO_2. Jede Verminderung des Porenvolums, wie sie durch Verdichtung des Bodens oder durch einen mehr oder weniger hohen Feuchtigkeitsgehalt herbeigeführt wird, bewirkt eine Abnahme der austretenden Gasmengen. Die Bodenluft giebt daher auf dem Wege der Diffusion um so weniger CO_2 ab, je feinkörniger der Boden ist, je dichter sich die Bodenteilchen aneinander legen, und je gröſser die Wasserkapazität des Bodens ist. Je mächtiger die Bodenschicht ist, um so weniger CO_2 diffundiert, aber nicht proportional der Höhe der Schicht, sondern in einem kleineren Verhältnis. In Bodenarten, die sich mit W. an der Atmosphäre sättigen, und in welche die Ndd. überhaupt langsam eindringen, wird die Diffusion der CO_2 mehr oder weniger schwach. Die austretende Gasmenge sinkt ganz oder beinahe auf Null, wenn 80% des W., das der Boden überhaupt zu fassen vermag, bereits in diesem vorhanden sind. (Forschungen auf d. Geb. d. Agrikulturphys. **15**. 6—25; Bied. **22**. 74—75. Februar.) SACHSSE.

A. N. Pearson, *Wirkung des Kalkens auf die Durchlässigkeit von Thonboden.* Vf. mischte den Boden mit $^1/_4$, $^1/_2$ und $2^1/_2$% Kalk und bestimmte die Zeit, innerhalb der eine gewisse Wassermenge hindurch filtrierte. Der gekalkte Boden filtrierte schneller. Es wird daraus geschlossen, dafs thonige Rieselfelder, wenn sie gekalkt worden sind, auf eine geringere Fläche beschränkt werden können und sich bis zu einer gröſseren Tiefe ausnutzen lassen. (ChN. **66**. 53—54; Bied. **22**. 76—77. Februar.) SACHSSE.

Berthelot und **André**, *Organische Bestandteile des Ackerbodens.* Vfl. teilen einige Analysen von Humussubstanzen mit und einige Verss. über die (schon bekannte) Absorption des Kalis durch Humussubstanzen. (Cr. **116**. 666—72. [27/3.*].) SACHSSE.

Gino Cugini, *Ein Düngungsversuch mit Weizen.* Die Düngung, teils vollständig, d. h. Phosphorsäure in verschiedenen Formen, Chlorkalium und schwefelsaures Ammoniak, teils einseitig, teils aus Stallmist bestehend, wurde entweder im Herbste oder erst im Frühjahre gegeben. Die Zeit der Düngung erwies sich für den Erfolg als gleichgiltig. Auch die verschiedenen Formen der Phosphorsäure, Superphosphat und Thomasschlacke waren gleichwertig, und der Erfolg mit mineralischem (unlösl.) Phosphat blieb nicht viel hinter dem der anderen Parzellen zurück. Die Kopfdüngung im Frühjahre hat den Strohertrag im Verhältnisse zur Herbstdüngung vermehrt. Die mit Stallmistdüngung (im Herbste) versehenen Parzellen ergaben in dem einen Falle wenig mehr, in dem anderen weniger Ertrag als die Parzelle, die ganz ohne Düngung geblieben war, wie Vf. annimmt, wahrscheinlich weil der Stallmist nicht hinreichend Zeit zu seiner Zers. gefunden hatte. (Staz. **24**. 18—38. Januar.) SACHSSE.

C. Rumm, *Die Wirkung der Kupferpräparate bei Bekämpfung der sogenannten Blattfallkrankheit der Weinrebe* Man hat bisher die direkt hemmende Wirkung der Spritzbrühe auf die Entwicklung der Peronospora und die dadurch bewirkte Gesundung der vom Pilz ergriffenen Pflanze als einzigen Grund für die Wirkung angesehen. Zahlreiche Beobachtungen haben indes gezeigt, daſs gespritzte Stöcke auch dann noch ungespritzte Stöcke in jeder Beziehung übertreffen, wenn bei diesen der Pilz nicht nennenswert entwickelt ist. Daraus folgt, daſs die Wirksamkeit der Bordelaiser Mischung nicht nur auf direkter Hemmung des Pilzes beruht, sondern zugleich auch auf einer Einw. auf den Gesamtorganismus der Pflanzen. Vf. nat sich nun die Aufgabe gestellt, weitere Belege für diese Vermutung zu ermitteln. Nach diesen Unterss. kann es gegenwärtig nicht dem geringsten Zweifel unterliegen, daſs rechtzeitiges und sachgemäſses Spritzen der Weinrebe von hohem Nutzen ist. Einerseits wird dem Umsichgreifen des Pilzes durch die giftige Wirkung der Cu-Salze zum mindesten Einhalt gethan, andererseits ist das Spritzen der gesunden Rebe direkt vorteilhaft. Der Vorteil besteht in einer Steigerung der Chlorophyllbildung, aus der dann eine reichlichere Stärkebildung folgt. Aus diesem Umstande erklärt sich dann weiter die Beobachtung, daſs unter sonst gleichen Bedingungen gespritzte Weintrauben reichlicheren Traubenansatz zeigten, als ungespritzte, gesunde Stöcke, und daſs die gespritzten Stöcke ihre Trauben um zwei Wochen früher reiften als die ungespritzten. Die Steigerung der Chlorophyllbildung beruht höchst wahrscheinlich auf einem chemotaktischen Reiz, der ohne Stoffaufnahme zu stande kommt. Durch das Bespritzen der Reben mit der sogenannten Bordeauxmischung wird die Transpiration der Blätter erheblich herabgesetzt. (Bot. **11**. 79—93. 25/3. Stuttgart. Techn. Hochsch.) SACHSSE.

Alessandro Pasqualini und **Antonio Sintoni**, *Durrha (Sorghum vulgare) als Futterpflanze.* Vf. vergleicht den Futterwert der Durrha mit dem des Mais. Die Zus. des Grünfutters war:

	Wasser	Eiweiſs	Zucker	Extraktstoffe	Fett	Cellulose	Amide	Asche
Durrha	80,554	2,215	1,645	5,725	0,620	2,151	3,787	3,303
Mais	86,415	1,813	0,374	3,309	0,411	1,512	2,995	3,171.

Der Vergleich scheint somit zu Gunsten der Durrha auszufallen. Das Erntegewicht pro $^1/_{10}$ ha an Grünfutter betrug 3240 kg bei Durrha und 2130 kg bei Mais. Durch die Ernte werden pro ha entzogen in Kilogrammen:

	P_2O_5	K_2O	N
Durrha	46,33	168,15	114,69
Mais	40,89	92,86	61,77.

Eine Rentabilitätsrechnung, die Vf. anstellt, spricht zu gunsten der Durrha, so daſs dieselbe wegen ihres höheren Erntegewichts und ihres gröſseren Nährwertes dem Mais vorzuziehen ist. (Staz. **24**. 13—17. Januar.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. K. van der Heide, *Kaliumastrakanit, ein neues Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat.* Die Verb. bildet Tafeln und hat die Zus. $MgSO_4.K_2SO_4.4H_2O$, es entsteht beim Eindampfen von Schönit ($MgSO_4.K_2SO_4.6$aq.) mit NaCl bei 60° u. aus der wss. Lsg. beider Sulfate bei 100°. (B. **26**. 414. 13/2. [22/2.] Amsterdam. Univ.-Lab.) WAGNER.

Henri Moissan, *Analyse der Asche des Diamanten.* Zu den Analysen diente namentlich Diamantenbord. Zum Nachweise des Eisens wurde die Rhodankaliumreaktion benutzt. Kieselsäure wurde in der Phosphorsalzperle entdeckt, die empfind-

lichste Rk., die Vf. für diesen Körper finden konnte. Auf Titan wurde nach der Rk. von LÉVY geprüft: Einw. von Titansäure auf Morphin in Schwefelsäurelsg. Calcium wurde u. d. Mkr. als Oxalat nachgewiesen, Magnesium ebenso als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Alle Diamantproben wurden vor ihrer Verbrennung im Sauerstoff mit Fluorwasserstoff und mit Königswasser behandelt, mit W. gewaschen und getrocknet. Zur Unters. kamen mehrere Proben Diamantbord vom Cap und von Brasilien, sowie brasilianische Carbonados und ein Diamant vom Cap. In fast allen unters. Proben fand sich Eisen, das den gröfsten Teil der Asche bildete. Hiervon macht nur ein grüner brasilianischer Diamantbord eine Ausnahme, der vollständig eisenfrei war. Aufserdem wurde Silicium nachgewiesen und in den meisten Proben auch Calcium. (Cr. **116**. 458—60. [6/3.*].) SACHSSE.

Henri Moissan, *Einige neuen Eigenschaften des Diamanten.* Vf. hat zunächst die Temperaturen bestimmt, bei denen die Verbrennung eintritt. Die Temperaturen wurden mit einer thermoelektrischen Säule von LE CHATELIER gemessen. Die Verbrennung erfolgt zunächst ohne wahrnehmbare Feuererscheinung und 40—50° über dieser Temperatur mit deutlicher Flamme. 1. Ockergelber Carbonado, 690° mit Flamme. 2. Schwarzer Carbonado, 710—720° mit Flamme. 3. Durchsichtiger Diamant aus Brasilien, fängt bei 760—770° ohne Flamme zu brennen an. 4. Desgl., hübsch krystallisiert, verhält sich ganz wie 3. 5. Geschliffener Diamant vom Cap, beginnt bei 780—790° ohne Flamme zu brennen. 6. Brasilianischer Diamantbord, beginnt bei 790° ohne Flamme zu brennen u. brennt mit Flamme bei 840°. 7. Diamantbord vom Cap, verhält sich ganz wie 6. 8. Sehr harter Bord, der Stahl ritzte und von Diamantpulver nicht verletzt wurde, fängt erst bei 800° ohne Flamme zu brennen an und brennt mit Feuererscheinung bei 875°.

Erhitzt man Capdiamanten in Wasserstoff auf 1200°, so ändern sie ihr Gewicht nicht. Gelbliche Steine verlieren dabei manchmal etwas ihre Farbe, hellen sich auf, verlieren aber auch ihre Durchsichtigkeit. Trocknes Chlor reagiert bei 1100—1200° nicht auf Diamanten, ebensowenig HF. Schwefeldämpfe wirken auf Diamant erst bei 1000°, bei schwarzen Diamanten beginnt die Bildung von CS_2 schon von 900°. Na-Dämpfe sind bei 600° ohne Einw. Eisen verbindet sich bei seinem F. energisch mit Diamant u. giebt Gufseisen, das beim Erkalten Graphit abscheidet. Geschmolzenes Platin verbindet sich schnell mit Diamant. Geschmolzene Alkalidisulfate greifen Diamant nicht an. Merkwürdig ist die Rk. mit Alkalicarbonaten. Schmilzt man Diamant mit Na- oder K-Carbonat, so verschwindet er rasch und giebt CO. Diese Rk. gab Vf. Veranlassung, auf einen Wasserstoffgehalt des Diamanten zu prüfen, der nach der Absorption des CO übrig bleiben mufste. Es liefs sich indes weder Wasserstoff, noch ein KW-stoff auffinden. (Cr. **116**. 460—63. [6/3.*].) SACHSSE.

S. H. Emmens, *Die Konstitution von nickelhaltigem Magnetkies.* Wenn die Annahme richtig wäre, dafs im Magnetkies, Eisen durch Nickel Atom für Atom ersetzt würde, und dafs die Formel des Magnetkies Fe_nS_{n+1} ist, so müfste die allgemeine Formel eines Nickel enthaltenden Magnetkies $Ni_x.Fe_{(n-x)}.S_{n+1}$. Die von DANA aufgeführten Analysen nickelhaltiger Magnetkiese ergaben aber, dafs diese Formel niemals zutrifft. Der Vf. nimmt an, dafs im Molekül jeder der verschiedenen Magnetkiessorten ein Atom Nickel enthalten sei, und berechnet daraus die Atome Eisen und Schwefel. Die Summe der Schwefelatome ist dabei gröfser als die um zwei vermehrte Zahl der Eisenatome. So enthält ein Magnetkies von Sudbury 38,91% S, 56,39% Fe, 4,66% Ni, und daraus berechnet der Vf. die Formel $NiFe_{12,885}S_{15,770}$, während sie lauten müfste $NiFe_{12,885}S_{14,885}$. Aus allen Analysen ergiebt sich ein Überschufs von S über die aus Ni und Fe berechnete Zahl. Die Formel $(NiFe)_nS_{n+1}$ ist somit falsch. Die nickelhaltigen Magnetkiese sind keine homogenen Mischungen, sondern mechanische Gemenge, die sich schon mit Hilfe

eines Magneten in einen stärker und einen schwächer magnetischen Bestandteil verschiedener Zus. trennen lassen. So wurde ein Magnetkies von Gap mine, Lancaster Co, Pa, in zwei Fraktionen der Zus. 1 und 2, ein solcher von Sudbury, Ontario in die Fraktionen 3 und 4 zerlegt. Die Zahlen sind auf das von der Gangart freie Material berechnet.

	1. Magnetisch.	2. Nicht magnetisch.	3. Magnetisch.	4. Nicht magnetisch.
Ni	0,35	15,59	1,30	23,16
Fe	59,97	43,00	58,27	33,92
S	39,68	41,41	40,43	42,92.

Die Gangart war reichlicher in dem nicht magnetischen als in dem magnetischen Teil enthalten, u. aus dieser (selbstverständlichen) Thatsache glaubt der Vf. schliefsen zu dürfen, dafs vielleicht das Nickel kein wesentlicher Bestandteil des Magnetkieses, sondern ein solcher der Gangart sei. (JAm. **14**. 369–75.) BODLÄNDER.

C. W. Volney, *Über amerikanische Lithographensteine.* Es wurden mehrere amerikanische und zum Vergleich zwei Sorten Solenhofer Lithographensteine analysiert. 1. Dunkelblauer Stein von Solenhofen. 2. Hellgelber Stein von Solenhofen. 3. Hellgrauer Stein von Kentucky. 4. Blauer Stein von Iowa. 5. Hellgrauer Stein von Missouri. 6. Hellblaugrauer Stein von Canada. 7. Dunkelblauer Stein von Canada:

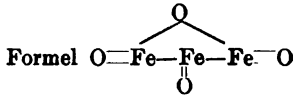
	Unl.	Org. Subst.	Lösl. SiO_2	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	W.	$D^{15.5}$
1.	2,00	0,72	0,52	90,93	3,57	0,58	0,24	0,13	0,40	2,952
2.	1,89	0,13	0,02	89,54	4,38	0,10	0,32	0,00	1,38	2,839
3.	11,50	0,40	—	73,24	12,43		1,14	—	0,93	2,993
4.	6,97	3,30	—	82,20	4,33		1,08	—	0,24	2,817
5.	4,30	1,83	—	77,03	14,27		2,14	—	0,34	2,756
6.	3,71	0,41	—	89,99	2,79	0,73	0,15	0,10	1,25	2,839
7.	3,60	1,29	0,49	88,03	2,50	0,58	0,36	0,04	1,36	2,891

Vielleicht hat die organische Substanz bei der Bildung der Sedimente einen günstigen Einfluſs auf deren gleichmäſsiges und ruhiges Absetzen ausgeübt. (JAm. **14**. 376–80.) BODLÄNDER.

C. H. Ehrenfeld, *Mineralien von York Haven, York Co., Pa.* 1. *Verwitterter Stilbit* fand sich auf Basalt als weiche, glanzlose M. ohne Spur von Krystallisation. 2. *Chabazit*, kleine, durchsichtige Rhomboeder. 3. *Augit*, zusammen mit dem Stilbit vorkommend, dunkelgrün, krystallinisch.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	D.
1.	13,57	52,07	22,11	—	12,17	—	Spur	—
2.	21,32	50,69	19,46	—	7,28	—	1,38	2,18
3.	1,64	51,27	10,01	9,11	13,23	13,60	—	3,008.

(JACh. **7**. 4–5. Januar.) BODLÄNDER.

W. G. Brown, *Die Konstitution des Magneteisensteins.* An Stelle der von EMMENS (S. 403) aufgestellten Formel schlägt Vf. die Formel  vor. (JACh. **7**. 26–28. Januar.) BODLÄNDER.

Clifford Richardson, *Erdpech von Trinidad, dessen Vorkommen, Ursprung, Natur und technische Verwendung als Pflasterungsmaterial.* Die durchschnittliche Zus. des Asphalts ist 27,85% W., 26,38% unorganische Substanz, 38,14% Bitumen, 7,63% andere organische Substanz. Das bei der Reinigung des Asphalts durch Erwärmung ausgetriebene W. enthält in Kilogrammen:

Cl	SO_3	SO_2	S_2O_7(?)	H_2S	S	SiO_2	B_2O_3
6,7757	5,5409	0,0467	Spur	Spur	Spur	0,0688	0,0117

J	Br	P_2O_5	Na	NH_4	K	Li	Ca
0,0008	Spur	Nichts	6,5149	0,4071	0,3391	0,0271	0,5280

Mg	Fe	Al	Mn	Org. Substanz	D^{15}_{15}.
0,2666	0,0720	Spur	Nichts	0,4901	1,017.

Die anorganische Substanz besteht hauptsächlich aus Quarz, Thon etc. Der Vf. glaubt, dafs das Erdpech vulkanischen Ursprungs ist. (JACh. **7**. 28—55. Januar.)
BODLÄNDER.

Léopold Michel, *Ein neues Mineral von Bamle in Norwegen.* Das Apatitlager von Odegarden im Distrikt von Bamle wird aus einer Reihe von Gängen im Gabbro gebildet. Der Apatit bildet meist graulichweifse kompakte Massen, die manchmal von grünlichen Knollen begleitet werden, die aus einem Gemisch von Wagnerit und Apatit bestehen. In einem dieser Knöllchen fand Vf. das neue Mineral. Dasselbe bildet blätterige Massen von strahliger Struktur, die aus farblosen, durchsichtigen Krystallen zusammengesetzt sind. Härte 2,5, D_{16}. 2,435. Die Krystalle sind im Mittel 0,01 m lang und 0,002 m breit, sie sind klinorhombisch und zeigen die Formen g^1(010), h^1(100), m^1(110). Die Flächen h und m sind stark gestreift und matt. Die Analyse ergab:

P_2O_5	MgO	CaO	H_2O	Summe.
34,52	25,12	5,71	34,27	99,62,

woraus die Formel $(MgCa)_3(PO_4)_2.8H_2O$ folgt. Die Zus. ist der des Bobierrits (wasserhaltiges dreibasisches Magnesiaphosphat) ähnlich. Der Bobierrit enthält indes keinen Kalk u. hat auch andere optische Eigenschaften. Vf. betrachtet das Mineral als eine neue Spezies und bezeichnet es als *Hautefeuillit.* (Cr. **116**. 600—1. [13/3.*].)
SACHSSE.

Henri Moissan, *Darstellung einer Varietät des aufgeblähten Graphits.* Gewisse natürliche Graphite blähen sich nach Behandlung mit Schwefelsäure oder eines Gemisches von Schwefelsäure und K-Chlorat beim Glühen auf Platinblech lebhaft auf. LUZI (**92**. I. 307) hat gezeigt, dafs man diese Graphite nur mit einer kleinen Menge konz. Salpetersäure zu befeuchten braucht, um sie dann beim Glühen zu wurm- oder moosähnlichen Gebilden aufblähen zu lassen. Als Graphite bezeichnet LUZI die auf diese Weise sich aufblähenden, als Graphitite die sich nicht aufblähenden natürlichen Vorkommnisse. Graphit aus Gufseisen u. aus dem elektrischen Bogen zeigen keine Blähung nach Behandlung mit Salpetersäure, in der blauen Erde vom Kap der guten Hoffnung fand Vf. dagegen die sich aufblähende Varietät. Man kann, wie Vf. gefunden hat, diese besondere Varietät des Graphits willkürlich erzeugen. Kühlt man geschmolzenes Gufseisen schnell in W. ab, so erhält man auf der Oberfläche der M. und in geringer Tiefe derselben Graphit im Sinne der Definition von LUZI und gleichzeitig Graphitit. Am besten wendet man aber Platin an.

Man schm. im elektrischen Bogen ungefähr 200 g Platin im Kohlentiegel. Nach wenigen Augenblicken ist dasselbe nicht nur geschm., sondern es destilliert auch u. kondensiert sich in Tröpfchen an den kälteren Teilen der Elektroden. Man läfst

das flüssige Platin sich einige Augenblicke bei dieser hohen Temperatur mit Kohlenstoff sättigen und erhält beim Abkühlen ein gekohltes Platin, aus dem der überschüssige C in Form von Graphit auskrystallisiert. Zu dessen Isolierung wird das Platin in Königswasser gelöst. Dieser Graphit ist schiefergrau, weniger schwarz, als der aus Gufseisen. Er bildet hexagonale Tafeln, die meist durch Übereinanderlagerung Säulen bilden. D. 2,06—2,08; brennbar im O-Strome von 575° an. Nach dem Befeuchten mit Salpetersäure bläht er sich schon bei 400° wie Schwefelcyanquecksilber auf, die auf diese Weise erhaltene leichte M. giebt mit Salpetersäure u. K-Chlorat schön grünes Graphitoxyd, das nach der zweiten Behandlung hellgelb wird. Schmelzender Kalisalpeter ist ohne Einw., bei dem Erhitzen über den F. hinaus bläht sich der Graphit auf und verschwindet dann, selten mit Erglühen. Geschmolzene Chromsäure ist fast ohne Einw., Jodsäure greift beim Erhitzen leicht unter Entwicklung von Joddämpfen und CO_2 an. Heifse Schwefelsäure ist selbst beim Sieden ohne Einw. Geschm. Na-Carbonat wirkt rasch zerstörend. Die Zus. zweier Proben dieses Graphits war: C 99,02, 98,94, Asche 1,10, 1,02.

Die Ursache des Aufblähens beruht nach dem Vf. auf einer plötzlichen Gasentwicklung, die ihrerseits wahrscheinlich wieder herrührt entweder von einem kleinen Gehalte an leicht angreifbarem, amorphem Kohlenstoff oder von der Zers. einer kleinen Menge Graphitoxyd, das durch die Einw. der Salpetersäure auf eine Spur dem krystallisierten Graphit beigemengten amorphen Graphit entstanden sein kann. (Cr. **116**. 608—11. [20/3.*].) SACHSSE.

W. Luzi, *Über die Ursache der schwarzen Farbe der Steinkohlen u. Anthracite.* Die Kohlen sind Gemenge einer schwarzen, undurchsichtigen Grundmasse mit mehr oder weniger bräunlicher, gelber oder roter, lichtdurchlässiger, harzähnlicher Substanz. Im Anthracit tritt letztere zurück, und es ist die schwarze Grundmasse fast allein vorhanden. Dieselbe ist aber kein reiner Kohlenstoff, und auch der hohe Kohlenstoffgehalt des Anthracits unterstützt diese Annahme nicht, da das Diacetylen, ein durchsichtiges Gas, mehr Kohlenstoff enthält, als der Anthracit. Die leichte Angreifbarkeit der Kohle durch 49%ige HNO_3, wobei die gesamte Substanz in l. Stoffe übergeführt wird, spricht besonders dagegen, dafs freier Kohlenstoff in der Kohle enthalten sei. Kohlenstoffreiche Verbb. von tiefschwarzer Farbe liegen in den *Pyrographitoxyden* vor, die aus Graphitsäure beim Erhitzen entstehen. Auch die „Kokshaare", haar- und fadenförmige Gebilde mit 95,73% C, 0,38% H und 3,89% O sind Körper, die vielleicht mit der schwarzen färbenden Masse der Kohle identisch oder verwandt sind. (BHZ. **52**. 95—96. 24/3. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Nordenskiöld, *Das gediegene Eisen von Ovifak u. das Bitumen krystallinischer Gesteine in Schweden.* Unter den mehr oder weniger grofsen Stücken, die Vf. 1870 aus Ovifak in Grönland mitgebracht hat, fand sich eins von ungefähr 40 kg Gewicht, das sich weder sägen, noch schneiden liefs. Vf. vermutet, dafs diese Schwierigkeit durch schwarze Diamanten verursacht wird, die in dem Eisen zerstreut sind. In den krystallinischen Gesteinen Schwedens kommt massenhaft Bitumen vor, namentlich in der Umgebung von Norberg und Dannemora. Dasselbe ist zweierlei Art: Bitumen, das viel Destillationsprodukte giebt und fast keine Asche zurückläfst, und anthracitähnliches Bitumen, das nur unbedeutende Mengen bei der Destillation liefert u. viel Asche zurückläfst. Die Asche dieses Bitumens enthält aufser Kieselsäure, Eisen, Kalk, Magnesia, noch mehrere Prozente Nickel, Uran (3%), Cerit- und Gadolinit-erden. Dieselben seltenen Oxyde finden sich auch in der Asche einer Kohleart, die in den ältesten sedimentären Schichten grofse Knollen bildet. Vf. glaubt, dafs das Vorkommen dieser Substanzen in den krystallinischen Gesteinen und den ältesten sedimentären Schichten auf Emanationen aus dem Erdinneren hindeutet und auf die Existenz von Verbb. des CO mit Uran, Yttrium, Cerium etc., analog mit dem Nickel-

carbonyl. Auch die allgemeine Verbreitung des Urans ist von Interesse. (Cr. **116**. 677—78. [27/3.*].) SACHSSE.

G. Linck, *Über Hercynit aus dem Veltlin.* Oberhalb Le-Prese im Veltlin tritt ein grau gefärbtes Gestein von kleinkörniger Beschaffenheit auf, das aus Feldspat u. Hornblende besteht; letztere ist aus Diallag entstanden und demgemäfs das Gestein als umgewandelter Gabbro zu bezeichnen. Der *Feldspat* zeigt breite polysynthetische Zwillingslamellen und auf P eine Auslöschungsschiefe von —14 bis —16° gegen die Zwillingsgrenze, auf M von —28 bis —30° gegen die Kante PM; der Feldspat dürfte demnach die Zus. Ab_2Au_5 besitzen. In dem Gabbro finden sich gröfsere zusammenhängende M. von schwarzer Farbe und kleinkörniger, ziemlich lockerer Struktur; die kleinen schwarzen Körnchen sind häufig durch die Flächen des Oktaeders begrenzt und als Spinell zu erkennen. Neben ihm findet sich der oben beschriebene Feldspat, ein gelbes Erz, Korund, Biotit, Sillimanit und Rutil. Der *Spinell* ist grün, durchsichtig und enthält Einschlüsse des Erzes, dessen Blättchen zum Teil so dünn sind, dafs sie mit violett-brauner Farbe durchsichtig werden. Die Krystalle wurden durch THOULET'sche Lsg. zusammen mit Korund und Erz abgeschieden und Spinell und Erz durch den Elektromagnet vom Korund isoliert. Das Pulver entwickelt mit Säuren reichlich H_2S. Durch Aufschliefsung mit Flufssäure und H_2SO_4 wurde das Eisenoxydul, mit Natriumcarbonat und Magnesia der Schwefel und mit Kaliumdisulfat SiO_2, Al_2O_3, MgO, FeO und Gesamteisen bestimmt. Die Zus. ist:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	FeO	Fe	S
1,59	59,62	3,10	9,38	25,30	1,79	1,02.

Daraus ergiebt sich eine Beimengung von 2,81% Einfach-Schwefeleisen oder Mageteisen zu dem Spinell. Letzterer hat die Formel $(FeMg)Al_2O_4$, in welcher das Atomverhältnis Fe : Mg annähernd 3 : 2 ist. D^{0}. des Minerals ist 4,0108. (MBerl. 1893. 17—23. [9/2.*] Strafsburg i. E.) BODLÄNDER.

A. Goldberg, *Zur Kenntnis des Glühverlustes und der Erwärmungszahlen der Trasse und des Bimssteines aus dem Brohlthale.* Von den im Brohlthale gewonnenen Trafssorten ist der *Bergtrafs*, der die oberste Schicht darstellt, am unreinsten und am wenigsten als natürlicher Cement geeignet; darunter liegt *Kuppentrafs*, der bei guter Sortierung genügende Bindekraft besitzt. Die besten Materialien sind *Tuffstein* und *blauer Trafs*. Bergtrafs hat den geringsten Wassergehalt — 2,91% — die besseren Sorten einen gröfseren, etwa 7%. Der Wassergehalt kann dem Glühverluste gleich gesetzt werden. Mittel zur chemischen Unterscheidung der verschiedenen Trafssorten liefert eine Aufschliefsung derselben mit HCl, Essigsäure oder Alkalien in der Wärme oder in der Kälte und Bestimmung des Glührückstandes im nicht aufgeschlossenen Teil. Namentlich ist das Verhältnis von $SiO_2 : H_2O$ im aufgeschlossenen Teil bei den einzelnen Sorten sehr verschieden. Minder charakteristische Unterschiede der einzelnen Produkte zeigen sich in den übrigen Ergebnissen der Gesamtanalyse oder der getrennten Analyse des durch Säuren aufschliefsbaren oder nicht aufschliefsbaren Teils; eine Anzahl dieser Unterschiede wird vom Vf. angeführt. — Wichtig für die Unterscheidung der einzelnen Sorten sind die Erwärmungszahlen, die beim Vermischen des Pulvers mit W. oder Säuren erhalten werden. Beim Vermischen von 10 g Pulver mit 5 ccm HCl von 19° Bé. wird bei dem mindestwertigen Bergtrafs eine Temperaturerhöhung von 2°, beim blauen Trafs von 24°. beim Kuppentrafs von 40° und beim Tuffsteintrafs von 43—63° hervorgerufen. Die Temperaturerhöhung ist meist kleiner, wenn man lufttrockene, als wenn man bei 250° getrocknete Substanz anwendet; bei Anwendung geglühter Substanz tritt nur eine geringe Temperaturerhöhung ein. (ChZ. **17**. 369—74. 18/3. Chemnitz.) BODLÄNDER.

F. Rinne, *Über norddeutsche Basalte.* Es wurden fast 100 Basaltfundpunkte in dem Gebiet nördlich einer von Gudensberg nach Eschwege gezogenen Linie besucht. Die Eruptionspunkte des Habichtswaldes sind von der vorliegenden Untersuchung ausgeschlossen. Deutliche Kraterbildungen wurden nicht beobachtet; dagegen sind vorzügliche Beispiele von schlackigem Basalt mit der charakteristischen Oberflächenbildung eines Lavastromes in der Lichten Heide bei Hombressen im Reinhardswald gefunden worden. Ein Beispiel deckenförmiger Ergüsse bietet der Meifsner. Gangbildungen finden sich sowohl mit einem SO-NW-Streichen in der Richtung des älteren mittelmiocänen Spaltensystems als in der Richtung des jüngeren südnördlichen Spaltenzuges. — Protogene Massen, die als uralte intratellurische Ausscheidungen des basaltischen Magmas aufzufassen sind, finden sich besonders im Nephelinmelilithbasalt des Hohenberges bei Bühne in Westphalen; sie bestehen aus grofsen Krystallen rhombischen und monoklinen Augits, Olivin- und Feldspatknollen. — Von den gesteinsbildenden Mineralien wurden Feldspat, Olivin, Augit, Hauyn, Apatit, Magnetit und Ilmenit eingehend untersucht. — Die natürlichen Gläser des Gebietes sind hauptsächlich durch Einschlüsse von Sandstein bedingt, an denen zuweilen der allmähliche Übergang vom normalen Buntsandstein bis zum schwarzen fast gleichmäfsigen Krystallglase deutlich verfolgt werden konnte. Die mkr. Unters. der Einschlüsse liefs Augitaugen teils als Kontaktprodukte, teils als Konkretionen des Grundmassenaugits erkennen, aufserdem Spinell, Sillimanit, Feldspat und Cordierit. (MBerl. 1893. 11 bis 16. [9/2.*].) BODLÄNDER.

Elton Fulmer, *Über das Vorkommen von Phosphaten in Nebraska.* Bei Naponee, Franklin County, in Nebraska findet sich ein eisenschüssiger, zersetzter Schiefer, in welchem Knollen von erdigem Vivianit vorkommen. Die Zus. desselben, 1, entspricht nach Abzug des Unlöslichen der Formel $2(4FeOP_2O_5) + 2Fe_2O_3.2P_2O_5 + 29H_2O$. In der Nähe von den blauen finden sich gelbe, amorphe Knollen der Zus. 2, die nach Abzug des Unlöslichen zu der Formel führt: $4Fe_2O_3.3P_2O_5 + 20H_2O$. Einzelne gelbe Knollen enthalten einen bläulichen Kern, und diese sind reicher an Eisenoxydul. Der Vf. ist der Ansicht, dafs die gelbe Substanz aus Vivianit durch Oxydation entstanden sei:

	P_2O_5	Fe_2O_3	FeO	H_2O	Unl. Rückstand
1.	25,62	15,67	28,23	23,95	4,77
2.	27,94	42,74	0,32	23,12	5,32.

(JACh. 7. 95—98. Februar. Univ. of Nebraska.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

Ferdinand Jean, *Analyse der Blenden.* Das feingepulverte Mineral wird mit einer sd. Lsg. von Schwefelnatrium, der Schwefelblumen beigemischt sind, behandelt. Das Filtrat enthält Arsenik und Antimon. Man behandelt dasselbe mit HCl und chlorsaurem Kali und bestimmt das Antimon mittels einer titrierten Lsg. von Zinnchlorür, wobei man Kupferchlorid als Indikator benutzt. Die anderen unl. Sulfide werden mit K-Nitrat oxydiert, die Schmelze mit W. und HCl aufgenommen, wobei AgCl u. ein Teil des $PbCl_2$ sich abscheidet, der Rest des Bleies wird mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Blei- und Silberchlorid werden reduziert und in der Kapelle geschieden. Die ammoniakalische Lsg. wird mit W. auf ein bekanntes Volum gebracht. Ein Teil dieser Fl. benutzt man, um mittels einer titrierten Schwefelnatriumlsg. Kupfer nnd Zink zu bestimmen, wobei man als Indikator ein mit Pb-Carbonat getränktes Papier benutzt. Ein anderer Teil der Fl. wird benutzt, um Cu

mit titrierter Schwefelnatriumlsg. bei Ggw. von HCl zu bestimmen. (BPar. [3.] **9**. 164. [24/2.*] 20/3.) SACHSSE.

F. Martius, *Die quantitative Salzsäurebestimmung des Mageninhaltes.* Mittels der vom Vf. in Gemeinschaft mit LÜTTKE (**92**. I. 143) veröffentlichten Salzsäurebestimmung ausgeführte Unterss. haben zu folgenden Resultaten geführt: 1. Bei normaler Verdauung existiert ein erstes Stadium nicht, in welchem Milchsäure u. keine HCl gebildet wird. Milchsäure wird während der ersten Stunde der Verdauung nur dann gefunden, wenn sie fertig mit der Nahrung eingeführt wird (Fleischmilchsäure). — 2. Schon 5 Minuten nach der Nahrungsaufnahme ist die sezernierte HCl quantitativ nachweisbar. Sie allein bestimmt (falls nicht Säuren mit dem Probefrühstück in den Magen gebracht worden sind) die Acidität. Die HCl wird jedoch unmittelbar in statu nascendi an das Eiweifs der Nahrung gebunden; sie ist also trotz der stetig wachsenden Acidität zunächst durch die bekannten Farbstoffreaktionen nicht nachweisbar. Der Zeitpunkt, in der die HCl frei bleibt, hängt ceteris paribus von der Menge des eingeführten Nahrungseiweifses ab. — 3. Organische Säuren, insbesondere Milchsäure, treten in solchen Mengen, dafs sie die Acidität nachweisbar bedingen, nur unter pathologischen Verhältnissen u. auch dann blofs bei Stagnation in den späteren Stunden nach der Nahrungsaufnahme auf. Sie können unter diesen Umständen sehr hohe Werte erreichen. — 4. Die Salzsäure wird als solche, und zwar frei sezerniert; alle anderen Vorstellungen sind unhaltbar. (Verh. Kongr. innere Med. 1892; Chem. Zl. 218. 25/3.) PROSKAUER.

F. A. Gooch und **P. E. Browning**, *Über die Bestimmung von Jod in Haloidsalzen durch die Einwirkung von Arsensäure.* Der von den Vff. (**90**. II. 269) vorgeschlagenen Bestimmung des Jods in Gemischen von Jodiden mit anderen Haloiden durch Kochen mit Arsensäure und Titrieren der dabei entstehenden arsenigen Säure nach Verjagung des Jods haben FRIEDHEIM und MEYER (**92**. II. 545) ein anderes Verf. entgegengestellt, wonach das durch Arsensäure freigemachte Jod nicht verjagt, sondern aufgefangen und im Destillat titriert wird. Dieses Verf. ist aber umständlich und führt, wie die Vergleichung beider Methoden ergab, nicht zu genaueren Resultaten. Bei Anwendung reiner Reagenzien hindert die Ggw. von Haloiden die Titration der arsenigen Säure nicht. Das Eindampfen der Lsg. bis auf 35 ccm bewirkt das Übergehen sehr geringer Mengen Brom in das Destillat, beim Eindampfen bis auf 40 ccm geht kein Brom über. Die Vff. finden keine Veranlassung, ihre früheren Vorschriften abzuändern. (Sil. [3.] **45**. 334—40. Yale College.) BODL.

A. Petit und **L. Monfet**, *Schnelle Bestimmung des organischen Stickstoffs und besonders des Gesamtstickstoffs im Harn.* Vff. schliefsen die Substanz nach dem bekannten KJELDAHL'schen Verf. mit rauchender H_2SO_4 und Hg auf, oxydieren das entstehende $(NH_4)_2SO_4$ und entbinden den N nach HÜFNER durch eine stark konz. Lsg. von Alkalihypobromit. — Zum Aufschlufs nach KJELDAHL verwendet man 10 ccm Harn, 5 ccm rauchender H_2SO_4 und ein Kügelchen Hg. Nachdem die Fl. vollkommen farblos geworden ist, läfst man erkalten, fügt allmählich 20 ccm W. u. NaOH-Lsg. bis zur Neutralisation hinzu und läfst schnell abkühlen. Darauf setzt man ein paar Tropfen H_2SO_4 hinzu, giebt die Fl. in einen 50 ccm-Kolben, füllt mit W. bis zur Marke auf, filtriert und giebt 10 ccm in ein Hg-Ureometer unter Zusatz von 20 ccm NaBrO-Lsg. (10 ccm Br, 90 ccm Seifensiederlauge und 75 ccm W.). Das Vol. des entwickelten N wird unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln abgelesen. — Dieses modifizierte Verf. nach KJELDAHL arbeitet sehr schnell und liefert gute Resultate bei Chininsulfat, Methylaminchlorhydrat, Cocaïnchlorhydrat, Anilin, kryst. Eserin, Saccharin, Morphin, Akonitin, Albumin u. Wolle. Analgesin u. Pyridin lieferten auch bei vierstündigem Aufschliefsen zu niedrige Werte für N. (JPCh. [5.] **27**. 297—300.) HEFELMANN.

Julius Stoklasa, *Beitrag zur Bestimmung des Stickstoffs in Kalinatronsalpeter und in Salpetersäure.* Vf. hat die üblichen Methoden einer vergleichenden Prüfung unterzogen und kommt zu dem Schluſs, 1. daſs die Methoden von SCHLÖSING-GRANDEAU, LUNGE, STUTZER, DEVARDA genaue Resultate liefern, die indirekte Differenzmethode hingegen zu verwerfen ist; 2. daſs, wo es auf schnelles Arbeiten ankommt, entweder die LUNGE'sche oder die DEVARDA'sche Methode (S. 232) anzuwenden sind.

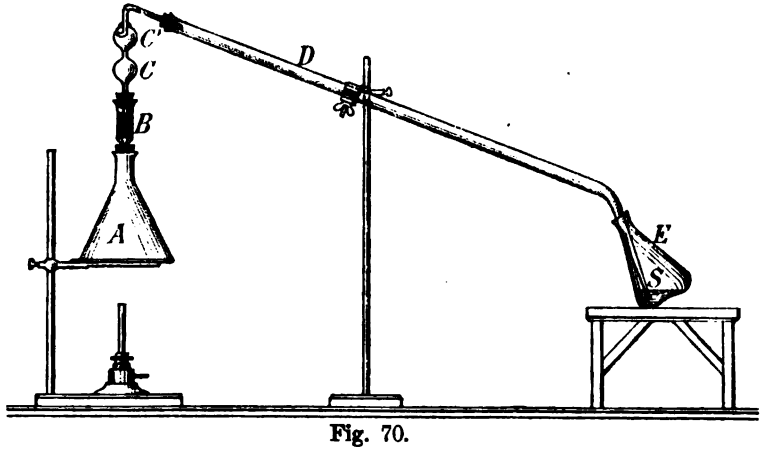


Fig. 70.

Letztere führt Vf. folgendermaſsen aus: Er nimmt den Erlenmeyerkolben *A* (Fig. 70) von Kupfer, wodurch die Reduktion der NO_3H und Destillation des gebildeten NH_3 beschleunigt wird, verbindet denselben mit dem Glascylinder *B*, welcher durch einen weitlöcherigen Platinkonus unten geschlossen und mit Glasperlen von Erbsengröſse gefüllt ist, und diesen Cylinder mit dem Kugelrohr *C*— *C*, welches mittels einer knieförmigen Biegung in das Glasrohr *D* von 2 cm Durchmesser und 85 cm Länge einmündet. Das umgebogene Ende dieses Rohres taucht mit seiner Spitze in 20 ccm norm. Schwefels., in dem Erlenmeier *E* befindlich. Zur Ausführung der Analyse bringt man in den Kolben *A* 50 ccm Salpeterlsg. (0,5 g Nitrat), 200 ccm W., 40 ccm NOH, 33° Bé, 5 ccm A. und 2,5 g fein zerriebene DEVARDA's Legierung. Nach sofortiger Verbindung aller Teile des Apparates wird gelinde erwärmt. In 20 Min. ist die Reduktion beendet, und nun wird noch 20 Min. destilliert. Man senkt nun den Kolben *E* so weit, daſs die Spitze des Rohres *D* nur in den Hals hineinreicht, destilliert noch einige Minuten, spült die Rohrspitze mit W. ab und titriert dann den Inhalt des Kolbens *E* nach Abkühlung auf bekannte Weise. Die DEVARDA'sche Legierung wird am besten so bereitet, daſs man in einem hessischen Tiegel 50 Tle. Cu u. 45 Tle. Al zusammenschmilzt und der flüssigen Mischung 5 Tle. Zn zusetzt. (ZAng. 1893. 161—63.) MUHLERT.

Hans Molisch, *Der Nachweis von maskiertem Eisen.* Zum Nachweis des fest gebundenen oder maskierten Eisens hat Vf. früher (**92**. II. 332) empfohlen, die Objekte längere Zeit in wss., gesättigte Kalilauge zu legen und dann nach dem Auswaschen den gewöhnlichen Eisenreaktionen zu unterwerfen. Dagegen hat ARTHUR MEYER bemerkt, daſs selbst das reinste Kali des Handels stets Spuren von Eisen enthält, und daſs Cellulose aus gesättigter, reinster Kalilauge Eisen speichert und aufnimmt. Vf. hat sich von der Richtigkeit dieser Beobachungen überzeugt. Es rührt daher die Eisenreaktion verschiedener Pflanzenobjekte nach Behandlung mit

Kalilauge nicht von maskiertem Eisen der Objekte, sondern von Eisenspuren der Kalilauge her. Trotzdem zweifelt Vf. mit Rücksicht auf andere in seiner Schrift gemachte Angaben nicht, dafs der aufgestellte Satz, demzufolge die Hauptmasse des in der Pflanze vorhandenen Eisens in fester organischer Bindung steckt, richtig ist. (Bot. **11**. 73—75. 25/3.) SACHSSE.

Aller, *Schnelle Probiermethoden. Eisen.* Abfiltrieren der Lsg. von SiO_2, Kochen, Reduktion mit $SnCl_2$, Abkühlen, Zusatz von $HgCl_2$ im Überschufs, Titrieren mit $K_2Cr_2O_7$ (4 g im l) unter Anwendung von $K_6Fe_2Cy_{12}$ als Indikator. — *Zink.* Auflösen von 1 g Erz mit 20 g $NH_4.NO_3$ in 5 ccm HNO_3, Abdampfen zur Trockne, Abkühlen, Zufügen von 20 ccm h. W. und 15 ccm NH_3, Sd. 4 Minuten, Filtrieren, Zufügen, falls das Filtrat bräunlich von Mn erscheint, von 10 ccm NH_3, Sd. bei Zudecken, wieder Filtrieren, Ansäuern mit HCl, Zusatz von 7 ccm HCl, dann 30 g Bleigranalien zur Fällung von Cu, dann Stehenlassen bis zur Klärung der Lsg. (oder Filtrieren von Cu und Bleiüberschufs), Titrieren des Zn mit K_4FeCy_6 (44 g im l) bei Anwendung von Ur-Acetat oder Ur-Nitrat als Indikator. — *Mangan.* Lösen von 0,5 g in 5 ccm HCl, Zusatz von 5 ccm HNO_3, Neutralisieren mit ZnO, Filtrieren in ein grofses Glas, Verd. auf 400 ccm, starkes Sd. und rasches Titrieren mit $KMnO_4$, Fe-Titer mit 0,294 multipliziert giebt Mn-Titer. — *Blei.* Behandeln von 5 g mit 7 ccm HNO_3, 1 ccm HCl u. 3 ccm H_2SO_4 in Porzellanschale mit konkavem Deckel, bis weifse Dämpfe erscheinen, Abkühlen, Hinzufügen von 2 ccm verd. H_2SO_4, Sd., Absetzenlassen, Filtrieren, Auswaschen, Einbringen des Filters in ein Becherglas mit NH_4-Acetat; Sd., Abkühlen, Verdünnen mit k. W., Filtrieren mit $K_2Cr_2O_7$ (7,37 g in 2 l) unter Anwendung einer mäfsig starken $AgNO_3$-Lsg. zur Tüpfelprobe. — *Kupfer.* Zusatz von 5 g Zinkgranalien zum Filtrat vom $PbSO_4$, Hinzufügen von 10 ccm H_2SO_4 zum Lösen des Zn-Überschusses, dreimal Dekantieren mit h. W., Auflösen des Cu in 3 ccm HNO_3, Wegkochen der roten Dämpfe, Zusatz von 10 ccm NH_3, Titrieren mit KCy (25 g im l), bis die Fl. fast farblos ist, dann Verd. mit 100 ccm W. und Austitrieren. — *Schwefel.* Schmelzen von 1 g mit 10 g eines Gemisches von 5 Tln. Na_2CO_3 u. 3 Tln. KNO_3, Abkühlen, Lösen in h. W., Ansäuern mit HCl, Zusatz von $BaCl_2$, starkes Sieden, Absetzenlassen, Dekantieren, Filtrieren, Glühen u. Multiplizieren des $BaSO_4$ mit 0,1374 zur Ermittelung des S-Gehaltes.

Hohofenschlacke. SiO_2 u. *CaO.* Erhitzen von 0,5 g mit W. in einer Porzellanschale unter Umrühren, Zusatz von 3 ccm HCl, Verdampfen zur Trockne, Abkühlen, Aufnehmen mit 3 ccm HCl, Umrühren; Zusatz von h. W., Sieden, Filtrieren, Wägen des rückständigen SiO_2. Zusatz von HNO_3 zum Filtrat zur Oxydation des Fe, Fällung des CaO mit NH_4-Oxalat, starkes Sieden, Absetzenlassen, Filtrieren, Auswaschen, Durchstofsen des Filters und Waschen des Nd. in ein Becherglas, das h. verd. H_2SO_4 enthält, Sieden, Titrieren der h. Lsg. mit $KMnO_4$ (6 g im l); die Fe-Titer desselben mit 0,5 multipliziert giebt Titer für CaO. — *Eisen.* Auflösen von 0,5 g in 10 ccm HCl, nach vorherigem Zusatz von 25 ccm h. W., Sieden, Reduzieren, Zusatz von $HgCl_2$ im Überschufs u. Titrieren mit $K_2Cr_2O_7$. — *Mangan.* Behandlung von 0,5 g mit 3 ccm HNO_3, 2 ccm H_2SO_4 u. 1 ccm HCl, Erhitzen, zur Trockne verdampfen, Aufnehmen mit W. u. 2 ccm HNO_3, Neutralisieren mit ZnO und weitere Behandlung, wie oben angegeben. — Die Analyse von Hohofenschlacke läfst sich in 40 Minuten ausführen. (Ir. 1893. Nr. 1033; BHZ. **52**. 106—7.) HEFELMANN.

Charles Platt, *Über die qualitative Prüfung des Phenacetins.* Das *Phenacetin*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHC_2H_3O$, kann vermischt oder verwechselt sein mit *Acetanilid* (Antifebrin), *p-Phenetidin* oder *Antipyrin*. Das sicherste Merkmal ist der F. 135° des Phenacetins und die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. Phenacetin giebt mit Chlorwasser oder Chlorkalklsg. eine rote Färbung, Antifebrin eine dunkelblaue 1 ccm der salzsauren Lsg. des Phenacetins wird durch Permanganat violett bis

dunkelrot gefärbt, während eine Acetanilidlsg. grüne Färbung annimmt. Chromsäure färbt die salzsaure Phenacetinlsg. rot, die Acetanilidlsg. gelbgrün bis grün, u. Kalilauge ruft darin einen blauen Nd. hervor. Bei Behandlung mit Kalilauge entwickelt Phenacetin A. Geringe Mengen Acetanilid im Phenacetin lassen sich dadurch erkennen, daſs das Gemisch mit Kalilauge oder Natronlauge und Chlf. die Isonitrilreaktion giebt. Am sichersten ist der Nachweis des Antifebrins in Phenacetin durch PLUGGE's Reagens, eine Lsg. von Merkuronitrat, die salpetrige Säure enthält. Man kocht die Probe mit W., kühlt, filtriert, kocht das Filtrat mit Kaliumnitrit und verd. HNO_2, mischt mit PLUGGE's Reagens und kocht wieder. Bei Ggw. von Acetanilid tritt Rötung ein. p-Phenetidin wird nachgewiesen, wenn man 2,5 g geschmolzenes Chloralhydrat mit 0,5 g der Probe mischt. Bei Ggw. von einer Spur von p-Phenetidin wird die Mischung dunkel- bis rötlich- oder bläulichviolett, während reines Phenacetin sofort keine, nach einiger Zeit eine rötliche Färbung verursacht. — Der Vf. bespricht ferner die Eigenschaften des Antipyrins, Exalgins, Kairins, Thallins, Pyrodins und Salols, da Verwechselungen des Phenacetins mit diesen Stoffen vorkommen können. (JACh. **7**. 77—83. Februar.) BODLÄNDER.

G. Guérin, *Nachweis des Harnalbumins mit Hilfe der Chromsäure.* Chroms. in wässeriger Lsg. koaguliert energisch die Albumine (Eieralbumin, Serumalbumin, Globulin, Caseïn, Legumin) in der Wärme sowohl als in der Kälte. Zur Untersuchung des Harnes fügt man zu 5—6 ccm desselben tropfenweise 10%ige Lsg. von CrO_3. Entsteht ein Nd., welcher auch beim Erhitzen nicht verschwindet, so war Albumin vorhanden. Die Albumosen und Peptone fallen auch in der Kälte, gehen aber beim Erwärmen wieder in Lsg. Es können ferner noch Ndd. entstehen bei Ggw. von Harzs. (nach innerem Gebrauch von Copaivabalsam, Terpentin, Teer etc.); diese Ndd. lösen sich aber bei Hinzufügung von starkem A. Die Rk. ist sehr empfindlich und ermöglicht, noch 2 mg in 100 ccm nachzuweisen. (JPCh. [5.] **27**. 362.) MUHLERT.

Sonnié-Moret, *Über den toxikologischen Nachweis des Cocaïns.* Die bisher vorgeschlagenen Methoden zum Nachweis des Cocaïns von GIESEL, GREITHER und FERREIRA DA SILVA sind entweder nicht empfindlich genug oder lassen Verwechselung mit anderen Substanzen zu. Sehr charakteristisch ist dagegen die Fällung des Cocaïns mit $AuCl_3$ und u. Mk. sofort zu erkennen. Es lassen sich so noch Bruchteile vom mg nachweisen. Zur Kontrolle kann man mit Pikrins. reagieren, welches auch eine sehr charakteristische Fällung giebt. — Cocaïn wird im lebenden Organismus sehr rasch verändert; wenn nicht gröſsere Mengen eingenommen sind, dürfte daher der toxikologische Nachweis unmöglich sein. In Leichnamen wird das Cocaïn etwas langsamer zerstört, immerhin ergiebt sich, daſs die Prüfung auf Cocaïn möglichst früh vorzunehmen ist. (Inaug. Diss. Paris; JPCh. [5.] **27**. 390—92.) MUHLERT.

Wilhelm Vaubel, *Zur Gehaltsbestimmung der Alkylaniline.* Man verfährt bekanntlich nach REVERDIN und DE LA HARPE (**89**. I. 653) in der Weise, daſs man zunächst diazotiert und mit einer alk. Lsg. von R-Salz das Anilin bestimmt. Monoalkylanilin wird dann gefunden durch Erhitzen mit Eg.-Anhydrid und Titrieren der überschüssigen Eg.-Anhydride nach Behandeln mit W. Der erste Teil der Prüfung leidet an dem leider nicht zu umgehenden Fehler, daſs beim Aussalzen des gebildeten Farbstoffes leicht etwas R.-Salz mitgefällt wird, wodurch die Resultate zu hoch werden. Auch der zweite Teil der Prüfung fällt, wohl infolge der groſsen Flüchtigkeit des Eg.-Anhydrids oder zu heftiger Rk. und dadurch hervorgerufener Umsetzung desselben mit Dialkylanilin, häufig nicht sehr genau aus. Vf. verdünnt nun das E.-Anhydrid mit Xylol zu einer 7%igen Lsg., setzt in einer Literflasche 50 ccm hiervon zu 1—2 g Anilinöl und läſst 1 Stunde stehen. Durch einen Scheidetrichter, mittels doppelt durchbohrtem Kork auf die Flasche gesetzt, läſst er nun W. zulaufen, während die aus der Flasche verdrängte Anhydrid-haltige Luft durch ein in die andere

Durchbohrung des Korkes eingeführtes Rohr mit Gummischlauch etc. wieder oben in den Scheidetrichter eingeführt wird, so dafs ein Verlust von Eg. durch Verdunstung nicht stattfinden kann.

Brauchbare Resultate erhielt Vf. auch durch eine Modifikation der bekannten Erwärmungsmethode, indem er das zu untersuchende Anilinöl mit der doppelten Menge Xylol vermischte. Für verschiedene, aus reinen Materialien hergestellte Mischungen wurden folgende Erwärmungszahlen erhalten:

I

Zusammengemischt: Xylol.	Monoäthylanilin.	Diäthylanilin.	Zugefügt: Essigsäureanhydrid.	Erwärmung.	Differenz.	Differenz für je 4% Monoäthylanilin.
50 ccm	25 ccm	0 ccm	25 ccm	68,3° C.		
50 „	24 „	1 „	25 „	65,2° „	3,1	3,1
50 „	23 „	2 „	25 „	62,7° „	2,5	2,5
50 „	22 „	3 „	25 „	59,6° „	3,1	3,1
50 „	21 „	4 „	25 „	56,7° „	2,9	2,9
50 „	20 „	5 „	25 „	54,2° „	2,5	2,5
50 „	19 „	6 „	25 „	51,5° „	2,7	2,7
50 „	18 „	7 „	25 „	48,8° „	2,7	2,7
50 „	15 „	10 „	25 „	41,3° „	7,5	2,5
50 „	10 „	15 „	25 „	26,9° „	14,4	2,9
50 „	5 „	20 „	25 „	12,4° „	14,5	2,9
50 „	4 „	21 „	25 „	9,4° „	3,0	3,0
50 „	3 „	22 „	25 „	6,3° „	3,1	3,1
50 „	2 „	23 „	25 „	3,3° „	3,0	3,0
				Steigt langsam auf		
50 „	1 „	24 „	25 „	+0,3° C.	3,1	3,1
50 „	0 „	25 „	25 „	—2,9° „	3,2	3,2

II

Zusammengemischt: Xylol.	Anilin.	Diäthylanilin.	Zugefügt: Essigsäureanhydrid.	Erwärmung.	Differenz.	Differenz für je 4% Anilin.
50 ccm	25ccm	0 ccm	25 ccm	98,5° C.		
50 „	24 „	1 „	25 „	94,8° „	3,7	3,7
50 „	20 „	5 „	25 „	86,5° „	8,3	2,1
50 „	15 „	10 „	25 „	67,0° „	19,5	3,9
50 „	10 „	15 „	25 „	44,6° „	22,4	4,5
50 „	5 „	20 „	25 „	21,8° „	22,8	4,6
50 „	4 „	21 „	25 „	17,0° „	4,8	4,8
50 „	3 „	22 „	25 „	12,5° „	4,5	4,5
50 „	2 „	23 „	25 „	7,5° „	5,0	5,0
50 „	1 „	24 „	25 „	2,4° „	5,1	5,1
50 „	0 „	25 „	25 „	2,9° „	5,3	5,3

Der Gehalt eines Öles an Monoäthylanilin ergiebt sich hiernach, wenn man die auf das vorher gefundene Anilin entfallende Temperaturerhöhung von der gefundenen abzieht, und für den sich ergebenden Wert die zugehörige Menge Monoäthylanilin in Tabelle I aufsucht. Kontrollproben ergaben die Brauchbarkeit der Methode. (ChZ. 17. 465—66.) MUHLERT.

W. H. Krug, *Eine verbesserte Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung von Furfurolhydrazon.* Eine genaue Bestimmung der *Pentosen* in Nahrungsmitteln, Futterstoffen etc. ist schon deshalb wichtig, weil die Pentosen FEHLING'sche Lsg. noch stärker reduzieren als Glykose, und eine Vernachlässigung derselben den Gehalt an Glykose, resp. an Stärke gröfser erscheinen läfst, als er in Wirklichkeit ist. Zur Bestimmung der Pentosen werden dieselben nach GÜNTHER, DE CHALMOT und TOLLENS (**92**. I. 340) durch Dest. mit HCl in Furfurol übergeführt, letzteres wird in das Hydrazon verwandelt und dieses gewogen. Nach Zufügung des Phenylhydrazinacetats darf der Nd. nicht sofort abfiltriert, sondern mufs einige Stunden stehen gelassen werden. Da es Schwierigkeiten verursacht, die am Glase haftenden Krystalle des Hydrazons auf das Filter zu bringen, l. man sie in A., bringt auch die auf dem Filter befindliche Hauptmenge der Krystalle in Lsg., verdampft die Lsg. in einem tarierten Gefäfse, trocknet bei 60° in einem Luftstrome u. wägt. (Washington Chem. Soc. [9/2.*]; JACh. **7**. 68—77. Februar.) BODLÄNDER.

A. Prager und **J. Stern**, *Zur Kreis'schen Modifikation der Reichert-Meifsl'schen Butterprüfung auf Margarine.* Vff. erhielten wie PINETTE (S. 803) bei Anwendung des KREIS'schen Verf. (**92**. II. 1005 u. **93**. I. 138.), bestehend in der Verseifung des Butterfettes mit konz. H_2SO_4 statt mit alkoh. Kali, gleichfalls zu hohe Zahlen infolge Bildung von SO_2. Es gelang, diesen Fehler einigermafsen zu korrigieren, indem man die SO_2 durch Ausblasen mit Luft entfernte, vollständig jedoch erst auf folgende Weise: 5 g Butterfett werden in einem Literkolben mit 10 ccm konz. H_2SO_4 übergossen, unter Drehen des Kolbens 10 Min. auf 30—32° erhalten, dann bis zum Verschwinden des SO_2-Geruchs Luft durchgeblasen, nun unter Kühlung mit 100 ccm W. verd., 10 Min. CO_2 hindurchgeleitet, die CO_2 durch Luft verdrängt, das Einleitungsrohr mit 50 ccm W. abgespült u. nun in gewöhnlicher Weise 110 ccm abdestilliert etc. (ChZ. **17**. 468—69; Lab. BEIN. Berlin.) MUHLERT.

Wilh. Thörner, *Genaue und schnelle Bestimmung der Holzfaser in Futtermitteln mit Hilfe der Zentrifuge.* Die Anwendung der (**92**. II. 539) beschriebenen Zentrifuge gestattet, die Bestimmung der Holzfaser in wenigen Stunden auszuführen. Man benutzt ein Zentrifugeröhrchen von 50 ccm Inhalt, das, wie in Fig. 71, oben mit einem Wulst zum Aufhängen in ein Wasserbad versehen ist. Man übergiefst 1 g der Substanz in dem Röhrchen mit 20 ccm Ä., schüttelt gut durch, zentrifugiert 1—2 Minuten, giefst die klare Fl. ab, behandelt noch zweimal ebenso mit Ä., verdunstet den Ä., giebt 30 ccm h. W. in das Röhrchen, arbeitet mit dem mit Knopf versehenen Glasstab gut durch, fügt 10 ccm verd. H_2SO_4 hinzu, erhitzt im Wasserbade, zentrifugiert, giefst die trübe Fl. durch ein gewogenes Filter, wiederholt die Operation zweimal, behandelt nach einander dreimal mit Kalilauge, dann mit W., A. und Ä., wägt Filter samt Inhalt, verascht und zieht das Gewicht der Asche und des Filters ab. Zwei bis drei nach dieser Methode ausgeführte Rohfaserbestimmungen derselben Probe ergaben bei Reismehl, Gerstenschrot und Sonnenblumenmehl übereinstimmende Resultate. (ChZ. **17**. 394—95. 23/3. Osnabrück.) BODL.

Fig. 71.

B. B. Ross, *Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers, angewandt auf Bestimmungen des Invertzuckers.* Das aus der FEHLING'schen Lsg. abgeschiedene Kupferoxydul braucht man nicht erst in Lsg. zu bringen, sondern kann es einfach

mit HNO_3 übergiefsen und elektrolysieren. Während der Elektrolyse löst sich das Kupferoxydul auf, und das Kupfer wird vollständig an der Kathode ausgeschieden (vgl. FORMANEK, **90**. II. 1033). (JACh. **7**. 83—86. Februar.) BODLÄNDER.

H. Salzmann, *Nachweis von Eidotter in Backwaren*. S. BEIN (**90**. I. 735. 741) hatte zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Eidotter in Backwaren die Bestimmung der P_2O_5 in dem veraschten Ä.-Extrakt vorgeschlagen. In das äth. Extrakt der mit Eidotter hergestellten Backwaren gehen die in der Dottersubstanz vorhandenen Mengen an Lecithin u. Glycerinphosphorsäuren über, u. da diese Körper nach GOBLEY in dem bestimmten Verhältnis von 7,2 zu 1,2% im Eidotter vorhanden sind, so berechnet BEIN aus je 1,129 g gefundener P_2O_5 100 g Eidotter. Die Zuverlässigkeit des Verfs. von BEIN war mehrfach angezweifelt worden, u. a. hatte LENZ darauf hingewiesen, dafs bei diesem Verf. eine Verfälschung von Backwaren mit Hirnsubstanz, die auch reich an Lecithin u. Glycerinphosphorsäure ist, die Methode sehr beeinträchtigen könne; aufserdem könne sich Lecithin beim Herstellen der Backwaren schon zers. u. dadurch der Analyse entziehen.

Vf. stellte eine grofse Zahl kritischer Verss. über die Brauchbarkeit des BEIN'schen Verfs. an, die folgendes ergaben: Die aus Eiernudeln in den äth. Auszug übergehende Menge P_2O_5 läfst nicht mit Sicherheit auf die in den Nudeln vorhandene Menge Eisubstanz schliefsen. Unter gewissen, noch näher festzustellenden Umständen können die P_2O_5 liefernden Verbb., Lecithin u. Glycerinphosphorsäure, vermutlich unzers. erhalten bleiben u. in das Ä.-Extrakt übergehen, so dafs in solchen Fällen auf die im Gebäck enthaltene Menge Eier geschlossen werden kann. Es entzieht sich jedoch der Beurteilung des Chemikers, ob eine Zers. stattgefunden hat oder nicht. Nach zweimonatlichem Lagern sank der P_2O_5-Gehalt des äth. Extraktes der Nudeln schon auf $^1/_3$ des Anfangsgehaltes herab. Unmöglich ist es, aus einem sehr geringen Gehalt an in Ä. l. P_2O_5 auf einen entsprechend geringen Gehalt an Eisubstanz allgemein zu schliefsen. Dem Ä.-Extrakt scheint vorläufig noch mehr Bedeutung als der P_2O_5 zuzukommen; Weizenmehl lieferte Vf. 0,35%, in einem Falle nur 0,8% Ä.-Extrakt, bei eihaltigen Nudeln stieg dasselbe jedoch stets über 1%. (Ein Zusatz von etwas Fett würde dieses Merkmal völlig wertlos machen. D. Ref.) — In einigen praktischen Fällen gelang es Vf. dennoch, nach der BEIN'schen Methode die richtige Entscheidung in Grenzangaben zu treffen. (PCH. **34**. 174—78.) HEFELM.

Ruhemann, *Qualitativer Nachweis von fettem Öl in Mineralöl*. Man bedient sich des Verfs. von LUX, das auf dem durch Seifenbildung hervorgerufenen Gelatinieren der mit Na oder NaOH erhitzten Mineralöle beruht, bei Ggw. von fettem Öl. Dunkle, schwerfliefsende Mineralöle, welche selbst höhere Prozentsätze von fettem Öl enthalten, versagen oft bei dieser Probe, ebenso ist sie nicht anwendbar bei Cylinderölen, die schon bei Zimmerwärme nicht fliefsend sind. — Nach LUX erhitzt man je 2 Proben (einige ccm) des Mineralöles in Reagensgläsern, die eine mit einigen Schnitzeln Na, die andere mit einem Stängelchen NaOH, $^1/_4$ Stde. auf 200—210°. Später stellt man die Proben zum Abkühlen hin. Zur Erhitzung benutzte LUX ein aus zwei Bechergläsern hergestelltes doppelwandiges Paraffinbad. Vf. bedient sich eines eisernen Topfes, der zur Hälfte mit Paraffin gefüllt ist und einen Einsatz zur gleichzeitigen Aufnahme von 7 Reagensgläsern trägt. Neben der Erhitzung auf 200—210° nach LUX wurden die Öle auch noch auf 230—250° erwärmt. Als Merkmal für die Ggw. von fettem Öl wurde nicht nur das mit trichterförmigen Vertiefungen an der Oberfläche verb. Gelatinieren, sondern auch das Auftreten des charakteristischen, flockigen Seifenschaumes angesehen. — Die eingehenden kritischen Verss. über die Brauchbarkeit der Probe von LUX führten zu nachstehenden Ergebnissen: 1. Bei hellen, flüssigen Mineralölen ermöglicht die LUX'sche Probe den Nachweis von 2% und weniger fetten Öles, in dunklen, flüssigen Mineralölen sind mit Na bis zu 4%,

mit NaOH bis zu 10% fetten Öles nicht mehr nachweisbar. Als geeignetste Versuchswärme für helle Öle bezeichnet Vf. 230°, für dunkle Mineralöle u. für Cylinderöle 250°. Zerss. treten bei diesen Wärmegraden nicht auf. — 2. Als Merkmal der Ggw. von fetten Ölen gilt sowohl das Gelatinieren nach dem Erkalten, wie auch das Auftreten des flockigen Seifenschaumes. — 3. Am Seifenschaum erkennt man fettes Öl auch in bei Zimmerwärme nicht fließenden Cylinderölen. Der Schaum wächst mit der Menge des vorhandenen fetten Öles. — 4. In der Regel liefert, wie schon Lux bemerkte, die Probe mit Na bessere Resultate als die mit NaOH. — 5. Die geringste nachweisbare Menge fetten Öles hängt sowohl von der Natur des Mineralöles wie auch der Art des fetten Öles ab. — 6. In hellen, fließenden Mineralölen waren bei 230° noch $^1/_2$% fettes Öl (oft noch $^1/_4$%) nachzuweisen, u. zwar $^1/_2$% nur mit Na durch Schaumbildung bei einigen Ölen. In allen dunklen, fließenden Mineralölen waren bei 250° 2% (in einigen Fällen noch 1 u. $^1/_2$%) fettes Öl mit Na und NaOH am Gelatinieren u. teilweise zugleich an der Schaumbildung zu erkennen. In allen Cylinderölen war bei 250° noch 1% fettes Öl mit Na und NaOH an der Schaumbildung zu erkennen, u. zwar ist die Schaumbildung hier stärker als bei den übrigen Mineralien. Wasserhaltige Mineralöle befreit man durch Filtrieren vorher von W. (MTBerl. **10**. 306—14.) Hefelmann.

W. Fahrion, *Beiträge zur Analyse der flüssigen Fette.* Als die Hauptursache der Veränderungen, welche Öle mit hoher Jodzahl erleiden, hat Vf. früher die Polymerisation bezeichnet und als hauptsächlichstes Beispiel dafür den Leinölfirnis angeführt. Die Einw. des Luftsauerstoffs ist dagegen verschwindend, wie aus dem geringen Gehalt an Oxyfettsäuren bei guten Leinölfirnissen hervorgeht. Analoge Polymerisationserscheinungen beobachtete Juillard beim Ricinusöl. Wie letzteres Öl und das Leinöl neigen auch die *Thrane* sehr zur Polymerisation, und zwar um so mehr, je höher die ursprüngliche Jodzahl war. Ein in einem nicht luftdicht verschlossenen Glase aufbewahrter Thran lieferte zu verschiedenen Zeiten folgende Zahlen:

	D.	Jodzahl	Säurezahl	Oxyfettsäuren
Ursprünglicher Thran , . .	0,933	193,2	20,6	0,6%
Nach $^1/_2$jährigem Stehen .	0,936	179,7	25,3	1,1 „
Nach 1jährigem Stehen . .	0,943	163,6	31,7	4,8 „

Außer der Oxydation war auch hier eine Polymerisation eingetreten; stärker als bei den Fetten selbst treten beide Veränderungen bei den Fettsäuren aus den Ölen auf. Zur Darst. der Fettsäuren aus Thran wurden die Pb-, Ba- oder Ca-Salze mit Ä. extrahiert, die äth. Lsg. mit H_2SO_4 zers., zur Trockne gebracht und der Rückstand mit PAe. erschöpft. PAe. hinterläßt hierbei stets ungel. Oxyfettsäuren. Zu verschiedenen Zeiten dargestellt, ergaben die fl. Thranfettsäuren folgende Werte:

	Jodzahl	Säurezahl	Mol.-Gew.
I	229,4	189,4	295,7
II	219,6	179,8	311,5
III	198,0	174,7	320,6
IV	74,4	100,0	560,0

Bei IV waren die Ca-Salze zum Trocknen sehr lange an der Luft und nachher lange mit Ä. in Berührung.

Wie bei den Ricinusölsäuren wird auch die Kondensation der ungesättigten Fettss. der flüss. Fette durch die Verseifung teilweise wieder aufgehoben, wie Vf. an einem Vers. mit einer mehrere Jahre alten Ölsäure illustriert. — Aus seinen Verss.

zieht Vf. den Schluſs, daſs die ungesättigten Fettsäuren überhaupt nur in alkal. Lsg. als solche existieren, daſs aber beim Zers. der alkal. Lsg. mit Mineralsäure durch die letztere sofort wieder die Polymerisation eingeleitet wird, analog wie bei der Einw. von HCl auf Ricinolsäure nach JUILLARD Polyricinolsäuren entstehen. Eine konstante Verseifungszahl wird auch dann nicht erhalten, wenn die Polymerisation durch überschüssiges Alkali aufgehoben, die ungesättigte Fettsäure neutralisiert und der Überschuſs des Alkalis zurückgemessen wird. Durch Einw. von Alkali wird zwar die Polymerisation allmählich aufgehoben, aber — wenigstens bei der Ölsäure und den Thranen — werden noch andere Prozesse eingeleitet, die die Verseifungszahl zu hoch finden lassen. Wahrscheinlich werden durch Oxydation flüchtige Fettsäuren mit sehr niedrigem Molekulargewicht gebildet, die bedeutend mehr Alkali verbrauchen. Wurde Ölsäure mit NaOH verseift und darauf mit $KMnO_4$-Lsg. oxydiert, so war im Reaktionsprodukt auſser Oxalsäure ein Gemisch von flüchtigen Fettsäuren mit einem Molekulargewicht von ca. 73 nachzuweisen.

Ganz analoge Resultate wurden auch bei Thran erhalten, so daſs die Unsicherheit bei der Bestimmung der Verseifungszahl der Thrane jedenfalls auf eine partielle Oxydation zurückzuführen ist. Auch die Unters. von Salzen der ungesättigten Fettsäuren giebt schwankende Resultate, zumal wenn ein Gemenge verschiedener Salze vorliegt.

Vf. versuchte die Bestimmung der Jodzahl der Fette und Fettsäuren in neutraler Lsg. und verglich die Resultate mit denen nach der gewöhnlichen Methode der Jodabsorption. Es zeigte sich, daſs die gefundenen Zahlen schwanken, wenn auch nicht so stark wie die Verseifungszahlen.

Zur Bestimmung der gesamten nicht flüchtigen Fettsäuren (HEHNER'sche Zahl) ist es bei Fetten mit hoher Jodzahl nicht vorteilhaft, die Fettsäuren mehrere Stunden bei 100° zu trocknen, da besonders bei ungesättigten Fettsäuren mit mehr als einer doppelten Bindung, einerseits Oxydation und O-Aufnahme, andererseits durch Verdampfen von flüchtigen Fettsäuren u. von W. infolge von Anhydridbildung Verluste eintreten. Bessere, stets genügend übereinstimmende Resultate liefert folgendes Verf.: 3 g Öl werden mit 80%igen, alkoh. NaOH-Lsg. vollständig verseift, die Seife nach dem Verjagen des A. in h. W. gel. und die Lsg. in einen $^1/_2$ l-Scheidetrichter gespült. Erst nach vollständigem Erkalten wird sie hier mit HCl in geringem Überschuſs zers. u. hierauf mit ca. 100 ccm (bei 75° völlig flüchtigem) PAe. tüchtig durchgeschüttelt. Man läſst über Nacht stehen und zieht die wss. Lsg. unten ab. Die PAe.-Lsg. wird oben abgegossen und, nachdem die im Scheidetrichter zurückgebliebenen Oxyfettsäuren wiederholt mit PAe. gewaschen worden sind, zur Trockne gebracht (in einer Pt-Schale auf dem Wasserbade). Die letzten Reste des PAe. entfernt man durch Blasen. Die Fettsäuren werden ohne weiteres Trocknen gewogen.

Die im Trichter zurückgebliebenen Oxyfettsäuren werden in warmem A. gel. und die Lsg. ebenfalls in der Pt-Schale zur Trockne gebracht auf dem zuletzt stark sd. Wasserbade. — Die Methode ist auch für nicht trocknende Öle empfehlenswert, da z. B. auch Olivenöl Oxyfettsäuren enthalten kann. Ein mehrere Jahre altes Olivenöl enthielt 1% Oxyfettsäuren.

Hat man in methylalkoh. Lsg. verseift, so kann die saure, wss. Lsg. zur Glycerinbestimmung nach BENEDIKT-ZSIGMONDY benutzt werden. Dieses Verf. giebt indes für Thrane zu hohe Resultate, da diese Körper enthalten (und zwar bei längerem Stehen mehr), die bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. Oxals. liefern. Wurde ein über 1 Jahr alter Thran mit W. mehrere Tage unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen, so ergab die glycerinfreie wss. Ausschüttelung, nach BENEDIKT-ZSIGMONDY behandelt, eine beträchtliche Menge Oxalsäure. Wahrscheinlich ist

letztere auch das Endprod. der Oxydation der flüchtigen Fettsäuren, die bei der partiellen Oxydation des Thranes mit $KMnO_4$ stattfindet (vgl. oben). (ChZ. **17**. 434—36.)
HEFELMANN.

Guillot, *Ein neues Verfahren zur schnellen Bestimmung des Caffeïns.* 1. Bestimmung des Caffeïns im Thee. Man läfst 5 g gepulverten Thees mit 100 ccm W. in einer Porzellanschale 20 Minuten hindurch unter Ersatz des verdampften W. kochen. Man fügt alsdann 5 g CaO hinzu, kocht weitere 15 Minuten u. gieſst durch ein angefeuchtetes kleines Koliertuch ab. Den Rückstand läfst man noch zweimal nacheinander mit 50 ccm W. auskochen u. wäscht den Kolierrückstand mit sd. W. aus. Die nach einigen Minuten geklärten Auszüge gieſst man in einen 500 ccm-Scheidetrichter, fügt 50—60 ccm Chlf. hinzu, dreht den Trichter abwechselnd von oben nach unten und von unten nach oben, wobei man der Fl. gleichzeitig eine rotierende Bewegung verleiht. Nach vollständiger Zers. der Emulsion durch Drehen des Trichters um die Längsaxe läfst man das Chlf. durch ein Wattebäuschchen in eine tarierte Schale flieſsen, verdunstet das Chlf. u. wägt das „sehr genügend" rein zurückbleibende Caffeïn. Das Ausschütteln ist noch dreimal zu wiederholen.

2. Bestimmung des Caffeïns in rohem und gebranntem Kaffee. Der rohe Kaffee wird zunächst grob gepulvert, getrocknet und dann fein zerrieben. Das feine Pulver wird zuerst $^1/_2$ Stde., darauf noch zweimal je $^1/_4$ Stde. lang mit W. ausgekocht u. dann wie Thee weiter behandelt.

Ein ungebrannter Kaffee ergab 1,02—1,03% Caffeïn, nach dem Rösten 1,160 bis 1,172% Caffeïn. In verschiedenen Theesorten wurden 0,544—2,716% Caffeïn ermittelt:

Schwarzer Foochon	Schw. Kanton	Schw. Shanghai	Grüner Kanton
2,716	0,943	2,547	0,544% Caffeïn

Bei mäfsigem Rösten des Kaffees, wobei dieser 17,6% an Gew. verlor, gingen 6% des Caffeïns verloren.
(Archives de Médecine et de Pharmacie militaires 1893; ApZ. **8**. 132.) HEFELM.

H. Reinhardt, *Zur Analyse der Anilinöle.* Die Methode Vfs. beruht auf folgenden Thatsachen: 1. Beim Behandeln mit einem Gemisch von KBr und $KBrO_3$ in verd. saurer Lsg. liefert Anilin Tribromanilin, o- u. p-Toluidin dagegen nur Dibromsubstitutionsprodukte. — 2. Unter bestimmten Bedingungen wird aus der salzsauren Lsg. der drei Basen durch Oxalsäure zunächst p-Toluidin, dann Anilin gefällt, während o-Toluidin gel. bleibt. In den aus den abgeschiedenen Oxalaten gewonnenen Ölen wird das Verhältnis von Anilin zu p-Toluidin durch Titrieren mit Bromierungslauge bestimmt.

1. *Bestimmung des Anilins, o- und p-Toluidins, sowie des Anilins in Gemischen mit o- oder p-Toluidin oder beiden Toluidinen.* Bromierungslauge: 480 g Br, 336 g KOH (100%ig.) auf 1 l W.; nach 2—3-stünd. mäfsigem Sieden wird auf 9 l verd. Hypobromit darf nicht zugegen sein. — Zur Titerstellung l. man 1,5—2 g Öl in 100 ccm HBr (D. 1,45—1,48) und 1000 ccm W. und setzt Bromierungslauge so lange zu, bis mit KJ-Kleisterpapier überschüssiges Br angezeigt wird. Der Titer bleibt ziemlich konstant. Der Vers. geschieht in gleicher Weise.

Für technische Öle berechnet man den Anilingehalt nach der Formel:

$$x = 2{,}3777\ vt - 1{,}3777\ a \quad \text{und}$$

$$p\ \text{Prozent} = \frac{x \cdot 100}{a},$$

worin x das in der angewendeten Ölmenge a enthaltene Anilin, v das verbrauchte Vol. Bromierungslauge und t deren Anilintiter bedeutet.

2. *Bestimmung des p-Toluidins in Gemischen mit Anilin- oder o-Toluidin oder beiden Basen.* Man muſs bei anilinarmen Ölen bei Anwendung von 100 g Öl 10 g Oxalsäure mehr, als dem p-Toluidin entspricht, bei anilinreichen Ölen 20 g Oxalsäure mehr anwenden. — 100 g Öl werden mit 106 g möglichst H_2SO_4-freier HCl von 20° Bé. vermischt, und diese Mischung sofort mit der bereit gehaltenen, notwendigen, fast sd. Lsg. CaO-freier Oxalsäure in der zehnfachen Menge W. versetzt. Die Lsg. sei anfangs klar. Man läſst sie unter häufigem Umrühren erkalten und 48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Oxalate werden dann abgesaugt, dreimal mit je 25 ccm W. gewaschen und durch Eintragen in h. verd. KOH-Lsg. (100 ccm KOH-Lsg. von 45° Bé., 200 ccm W.) zers. Das abgeschiedene Öl wird gesammelt und gewogen, darauf über KOH getrocknet und der Anilingehalt durch Bromtitration ermittelt. — Um die nötige Menge der Oxalsäure zu bemessen, ist ein Vorversuch erforderlich. — Resultate sehr befriedigend. o-Toluidin zeigte oft nur 95% o-Toluidin und meist 2% p-Toluidin, das rohe Toluidin enthielt bei 30—35% p-Toluidin nur 1,5% Anilin (m-Toluidin?). Sogenannte p-toluidinfreie Echappées enthielten stets 4—6%, manchmal 10—12% p-Verb. (ChZ. **17**. 413—14. Biebrich a. Rh. Fabrik v. Kalle & Co.) Hefelmann.

D. Holde, *Zur Untersuchung von Kautschukwaren.* Henriques (**92**. II. 999) bezeichnete es kürzlich als auffällig, daſs die als Kautschuksurrogate verwendeten geschwefelten, fetten Öle gar kein Jod absorbierten, während die fetten Öle nach Aufnahme von O aus der Luft keine wesentliche Abnahme in der Jodzahl zeigten. Auf das Irrige der letzteren Behauptung weist Vf. hin; denn schon Hübl fand bei einem sehr alten Leinöl die Jodzahl 126, und Fahrion bei Leinölfirnissen 74—77, anstatt 170—180 für frisches Leinöl. Durch die Einführung von S in trocknende Öle werden vermutlich alle ungesättigten Bindungen aufgehoben, so daſs sich das Fehlen einer Jodabsorption in einfachster Weise erklärt. — Zum Nachweis von fetten Ölen in Kautschuk nach Henriques mittels alkoh. KOH-Lsg. bemerkt Vf. folgendes. Läſst man reinen Kautschuk in Ä. einen Tag aufquellen und fügt dann auf 4 Teile Ä. 3 Teile A. hinzu, so fällt eine groſse Menge gel. Kautschuks als rein wss., sich allmählich zusammenballende, sehr elastische Masse aus, die einen reineren, feiner charakterisierten Kautschuk darstellt. In der äther.-alkoh. Lsg. waren noch etwa 4% ölige, braune Substanz, die sich mit alkoh. KOH fast völlig l. lieſs. Die M. ist identisch mit dem vegetabilischen Fett von Henriques, das dieser zu ca. 2—4% in jedem Kautschuk auffand. Vf. glaubt, daſs man auch durch die Ä.-A.-Probe bei Anbringung der Korrektur für das Kautschukfett die Menge des zugesetzten Öles ermitteln kann. Etwa mit gel. S kann man im Verdampfungsrückstand der äth.-alkoh. Lsg. durch $(NH_4)SH$ entziehen. — Weitere Verss. ergaben, daſs vulkanisierter Kautschuk zwar mit Ä. stark aufquillt, aber beim Versetzen der äther. Lsg. mit A. nur einen sehr geringen weiſsen Nd. liefert, der sich nicht zu einer elastischen M. zusammenballt. Künstlich nach Bruce-Warren hergestelltes Kautschuksurrogat (aus 10 Leinöl, 4 SCl_2 und 4 CS_2) gab an Ä.-A. nichts ab. Durch Ä.-A. lassen sich also die gewöhnlichen Öle von Kautschuk und -surrogat trennen, während letztere beiden nach Henriques durch alkoh. NaOH-Lsg. zu trennen sind. — Auch Olivenöl gab, nach Bruce-Warren behandelt, ein geschwefeltes Produkt, das weder an Ä.-A., noch an CS_2 etwas anderes als eine Spur S abgab. Die Angabe von Bruce-Warren, daſs nicht trocknende Öle bei Behandlung mit SCl_2 und CS_2 in CS_2 l., geschwefelte Produkte liefern, trocknende Öle dagegen in CS_2 unl. Produkte, ist somit nicht richtig und für den Nachweis trocknender Öle in nicht trocknenden, oder umgekehrt, nicht verwertbar. (MTBerl. **10**. 315—17.) Hefelm.

Technische Chemie.

H. P. Fafsbender, *Destillationsapparate, Dampfmaschinen und Dampfverbrauch der Ammoniaksodafabrikation.* 1. *Beschreibung des Prozesses.* Die für die Fällung mit CO_2 zu verwendende Lauge kann gewonnen werden, 1. indem man möglichst trockenes NH_3 in fast gesättigte Soole leitet, 2. indem man feuchtes NH_3 in Soole leitet und die Lauge dann über Steinsalz laufen läfst, 3. indem man kondensiertes wss. NH_3 über Steinsalz laufen läfst. In den folgenden Ausführungen ist eine Lauge 6 Volumproz. NH_3, 27% NaCl, etwas CO_2 u. 0,05 des NH_3 als Sulfat angenommen. Nach Vollendung der Ausfällung durch CO_2 (Kalkofengase etc.) finden sich 1. 0,9% NH_3 mit CO_2 verbunden in der Mutterlauge, 2. 4,6% als NH_4Cl in der Mutterlauge, 3. 0,5% NH_3 in den Ausströmungsgasen der Fällungskolonne. — 1. u. 2. gehen in die Destillierapparate, 0,05—0,14% von 2. haften am Bicarbonat und werden mit den bei der Calcination entwickelten Gasen in W. absorbiert, welches zur Soolenbereitung dient, 3. geht in einen hinter die Fällungskolonne geschalteten, mit Soole gefüllten Waschapparat, der davon ungefähr 0,3% aufnimmt, 0,17% werden in einem zweiten, mit W., das später zur Bereitung von Soole dient, gefüllten Waschapparat absorbiert, 0,03% werden in einem dahinter befindlichen Säurebehälter absorbiert.

Für die Herstellung von 10 t. Soda pro Tag sind erforderlich rund 21 t. Steinsalz und 4602 kg titrierbares NH_3. Aus 81 cbm Mutterlauge müssen die Destillationsapparate täglich 4218 kg NH_3 ausdestillieren. Ätzkalk sind erforderlich ca. 7600 kg oder ca. 15 000 kg 94%iger Kalk. Der Ätzkalk wird beim Löschen auf ein Vol. von etwa 30 cbm Kalkmilch gebracht.

1. *Beschreibung der Destillationsapparate.* Läfst sich im Auszuge nicht wiedergeben. (Forts. folgt.) (ZAng. 1893. 139—40 u. 165—74.) MUHLERT.

Wm. H. Greene und **Wm. H. Wahl**, *Ein neuer Prozefs für die Fabrikation von Mangan in technischem Mafsstabe.* Ein Übelstand des käuflichen Mangans oder Ferromangans ist sein Gehalt an Kohlenstoff, der immer, wenn das Mn durch Reduktion von Braunstein mit Kohle dargestellt wird, ungefähr 6% beträgt und durch Schmelzen mit Mn_3O_4 oder $MnCl_2$ oder anderen oxydierenden Mitteln nicht entfernt werden kann. Vff. stellen nun reines Mangan folgendermafsen dar. Zur Entfernung des Eisens wird das Erz erst mit 30%iger Schwefels. gekocht, wodurch das Mn fast gar nicht angegriffen wird, während nur einige Zehntel Prozent Fe zurückbleiben. Nun wird das Erz bei ganz schwacher Rotglut mit reduzierenden Gasen behandelt, wodurch es in grünlich-graues Oxydul übergeht, und wird in diesen Gasen erkalten gelassen. Darauf wird es mit 18% granuliertem Aluminium vermischt und in Magnesiatiegeln unter Zusatz geeigneter Flufsmittel, am besten Kalk und Flufsspat, auf die Schmelztemperatur von Gufseisen erhitzt. Wenn durch die Rk. die Masse in Flufs gekommen und das Temperatur-Maximum erreicht ist, wird der Tiegel ausgegossen. Die Ausbeute an Mn beträgt etwa 83% der Theorie. Das resultierende Metall ist ca. 97%ig u. enthält je 1—2% Fe u. Si. (PTr. 1893. März; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

G. Blattner und **P. Kestner**, *Über ein neues Verfahren zur Extraktion des Kupfers der Pyritabbrände, mit gleichzeitiger Gewinnung von Chlor. Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf Pyritrückstände.* Das Cu findet sich in den Pyritabbränden in drei verschiedenen Formen. 1. Als Sulfat. 2. Als Oxyd. 3. Als Sulfid. Um sämtliches Cu in wl. Form überzuführen, behandeln Vff. die Abbrände bei 450—500° mit einem Gemisch von KCl und Luft. Es sind nun ca. 88% in W. l., 10% in angesäuertem W. und nur 2% unl. (CuS). Gleichzeitig werden ca. 65% des HCl in Chlor umgewandelt, wobei das $CuCl_2$, wie im Deaconprozefs, die Umsetzung vermittelt.

Es läfst sich so die Fabrikation von Bleichprodd. mit der Gewinnung des Kupfers aus den angereicherten Laugen der chlorierten Abbrände vorteilhaft verbinden. Der Verbrauch von HCl ist ein geringer, da Fe_2O_3 unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird. Das günstigste Verhältnis von HCl ist 1 : 4—7 Vol. Die Überführung von Fe_2O_3 in Chlorid kann, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von Buisine, leicht bewerkstelligt werden bei etwas niedrigerer Temperatur und Ggw. von etwas Feuchtigkeit zur Einleitung der Rk. Dies Verfahren dürfte sich auch eignen für Unschädlichmachung von HCl-Dämpfen. (ChZ. **17**. 466—68.) Muhlert.

A. Könyöki, *Macedonisches Bier*. Die sogen. „Bosa", ein macedonisches, wahrscheinlich aus Mais bereitetes Bier stellt eine weifsliche, CO_2-reiche, in Gärung befindliche Fl. dar, die angenehm süfslich schmeckt und nach Mandelmilch riecht. Bei ruhigem Stehen scheidet sich ein starker Bodensatz ab, indem sich neben Hefezellen Milchsäurebakterien und andere Pilze vorfinden. Die Bosa enthält: 1,75—1,62 Vol.-Proz. A., 0,84—0,83% ges. freie Säure, 9,93—9,90% Extrakt u. 0,22—0,22% Asche. (ZNH. **7**. 35. Budapest.) Hefelmann.

Chas. Geo. Matthews, *Der Einfluſs einiger Salze der Brauwässer*. Vf. spricht die Ansicht aus, dafs dieser Einfluſs wesentlich auf der gröfseren oder geringeren Ausfällung der Phosphate des Malzes durch die Bestandteile des Wassers beruht. (TBr. **6**. 109—26. März.) Sachsse.

Alfred Jörgensen und **Justus Chr. Holm**, *Über das Effront'sche Verfahren zur Reinigung, bezw. Konservierung der Hefe vermittels Fluſssäure und Fluoriden*. (ZBr. **16**. 126—28. — C. **93**. I. 678.) Arendt.

R. Ed. Liesegang, *Tonen*. Fein verteiltes Silber schlägt Gold aus einer Goldchloridlsg. nicht nieder; die Vergoldung des photographischen Bildes im Goldbade — das Tonen — erfolgt durch elektrische Ströme, die durch die Polarität von belichtetem gegen unbelichtetes Chlorsilber erregt werden. Es ergiebt sich daraus ein System der tonenden Substanzen, indem die negativeren Elemente durch ein positives ausgeschieden werden und dessen Stelle in dem Bilde einnehmen. Die Reihenfolge der in Betracht kommenden Substanzen ist: (Negativ) S, Se, F, Cl, Br, J, Au, Os, Ir, Pt, Rh, Pd, Hg, Ag, Cu, Pb, Co, Ni, Fe, Mn, U (Positiv). Demnach lassen sich Silberbilder durch Au, Pt, Pd, Os, Ir Rh u. Hg tonen, Bilder aus lichtempfindlichen Kupfersalzen aufserdem durch Ag. Beim Versilbern und Vergolden der Eisenbilder u. bei der Platinotypie kommt die Substitution wahrscheinlich nicht allein durch den galvanischen Prozefs, sondern durch direkte chemische Einw. zu stande. Von den Halogenen ist Chlor stärker negativ, als Brom und Jod, und dem entspricht es, dafs Chlorsilberbilder sich leicht tonen lassen, Bromsilberbilder schwer, Jodsilberbilder gar nicht. Bilder auf Fluorsilber sind noch nicht geprüft; es ergab sich aber, dafs Bilder auf Mischungen von Chlor- mit Fluorsilber sich um so schneller tonen liefsen, je mehr Fluorsilber in der Mischung vorhanden war. — Der Zusatz von Salzen zum Chlorgoldbade wirkt wahrscheinlich durch eine Veränderung der elektrischen Leitungsfähigkeit. Der Vf. glaubt, dafs die *Photosalze* von Lea nicht einheitliche Verbb. sind, sondern Gemische von belichteten mit unbelichteten Silbersalzen, die wie ein einheitlicher Körper (etwa nach Art der Zinkkupferpaare?) wirken. (PhotA. **34**. 81—86. 16/3.) Bodländer.

Georg Buchner, *Glühkörper für Gaslicht*. Nach Einführung des Auer'schen Gasglühlichtes werden natürlich verschiedene Neuerungen zu machen versucht. Eine erste solche erfahren wir durch die Wiener Gewerbezeitung. Bringt man reine Thonerde, gemischt mit *Chromoxyd*, in die Flamme eines Bunsenbrenners, so leuchtet dieses Gemisch bei anhaltendem Glühen mit intensiverem Licht. Die Farbe dieses Lichtes ist nicht rein weifs, wie das der Thonerde; es besitzt einen warmen, rötlich-

gelben Ton. Am besten verwendet man ein molekulares Gemisch beider Oxyde, wie man es durch Erhitzen der gemischten Sulfate, Nitrate oder anderer Salze erhält. Ein solches Gemisch ist, solange es noch keiner sehr hohen Temperatur ausgesetzt war, grün u. leuchtet wenig. Bei stärkerem Erhitzen verbinden sich die Komponenten und bilden einen nach dem Erkalten dauernd rosarot gefärbten Körper, welchem die schon oben erwähnte Eigenschaft des hohen Lichtemissionsvermögens innewohnt. Die Erhöhung des Emissionsvermögens ist deutlich erkennbar, selbst wenn nur sehr geringe Mengen von Chromoxyd vorhanden sind. Je weniger Chromoxyd genommen wird, desto schneller bildet sich im allgemeinen die rosarote Verb., je mehr Chromoxyd genommen wird, desto mehr entfernt sich das Prod. in seinen sonstigen Eigenschaften von jenem der reinen Thonerde. Zur Herstellung von Glühkörpern kann man die rosenrote Verb. entweder vorher darstellen oder das molekulare Gemisch der Oxyde u. solcher Salze, die beim Erhitzen Oxyde geben, direkt zur Anwendung bringen. Zur Imprägnierung von röhrenförmigen oder anders geformten Geweben nach Art des AUER'schen Glühkörpers kann man beispielsweise eine Fl. verwenden, welche durch Auflösen von 100 Tln. käuflichen Aluminiumnitrats und 8—16 Tln. zuvor in Salpetersäure gelösten Chromhydroxydes in der entsprechenden Menge W. erhalten wird. Handelt es sich um Herstellung massiver Glühkörper, so kann man auch zweckmäßig die aus gemischten Lsgg. gefällten Hydroxyde oder auch nicht bis zur völligen Zers. erhitzten Nitrate etc. in passender Weise formen, vorsichtig ausglühen und den erhaltenen Glühkörper, wenn nötig, durch Tränken mit den entsprechenden Salzlsgg. und nochmaliges Ausglühen größere Festigkeit geben. Auch kann man einen porösen indifferenten Körper in gleicher Weise mit der Glühmasse erzielen. Die rosarote Verb. bildet sich auch bei Ggw. anderer Substanzen, wie z. B. bei Ggw. von Phosphorsäure oder anderen fixen Säuren oder auch kleinen Mengen Alkalien. Auch die Ggw. anderer feuerfester Oxyde, wie z. B. von Zirkonoxyd, ist der Bildung derselben nicht im Wege, sondern können der Glühkörpermasse beigemischt werden. (BIGw. **25**. 152—53.) ARENDT.

J. v. Ehrenwerth, *Produktion von Kohlen und Eisen auf der ganzen Erde ums Jahr 1890:*

Land	Min. Kohlen	Roheisen	Land	Min. Kohlen	Roheisen
	1000 Tonnen			1000 Tonnen	
Großbritannien .	184 734	8 030	Vereinigte Staaten	132 972	9 348
Österreich . . .	24 260	666	Übr. Nordamerika	6 000s	Can. 26
Ungarn	3 244	280	Brasilien		40s
Deutschland . .	89 283	4 658	Übr. Südamerika .		
Frankreich . . .	26 337	1 970			
Belgien	19 870[9]	782	Amerika	138 972	9 414
Ges. Rußland. .	6 207[9]	746[9]	Japan	10 000s	10s
Scandinavien . .	216	456	Indien		30s
Spanien u. Portugal	1 037[8]	179	Übriges Asien . .		60s
Italien	376	18			
Türkei	100	50	Asien	10 000s	100s
Griechenland und übrige Länder			Afrika	200s	30s
			Australien	3 200	15s
Europa	355 664	17 835	Welt außer Europa	152 372	9 559

Ganze Erde 508 036 000 t Kohle und 273 94 000 t Roheisen.

Anmerkung. Wo keine besondere Bezeichnung bei der Zahl steht, gilt diese

für 1890. Die Ziffern 8, bezw. 9 rechts oben bedeuten 1888, bezw. 1889; s bedeutet „geschätzt". (Ö. **14**. 178.) ARENDT.

Eduard Wiederhold, *Über die Löslichkeit der Harzöle und Mineralöle und der Mischung beider in Aceton.* Harzöle und sog. Mineralöle lassen sich leicht von einander unterscheiden, indem die ersteren sich fast in jedem Verhältnis in Aceton lösen, während die Mineralöle in Aceton teils unl., teils swl. sind.

Harzöle, und zwar blaues Harzöl, gelbes dickes Harzöl, helles geruchloses Harzöl, rotes Harzöl, Patentöl und schimmelfreies, geruchloses Harzöl, sog. Retinol, werden durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. Aceton (säure- und wasserfrei) bei +15° ohne Trübung gelöst (geeignet hierzu: Aceton, rein 95—96%ig. aus der chemischen Fabrik vormals HOFMANN und SCHÖTENSACK in Ludwigshafen a. Rh.).

Mineralöle aus Petroleum bedürfen zur klaren Lsg.:

1. Brennpetroleum (D. 0,830) bei 15° auf 1 Vol. ca. 4 Vol. Aceton.
2. Russ. Spindelöl (D. 0,898) bei 15° auf 1 Vol. ca. 40—41 Vol. Aceton.
3. Oleonaphta (D. 0,908) bei 15° auf 1 Vol. ca. 70—71 Vol. Aceton.

Bei Anwendung von 20 ccm Aceton auf 2 ccm Öl erhält man nach 12—24 Stdn. im Mischcylinder folgende Resultate:

		Verbleiben bei +15° ungelöst
1. Russ. Cylinderöl (NOBEL)	(D. 0,913) . . .	1,7—8 ccm
2. Russ., sogen. Destillat (NOBEL)	(D. 0,910) . . .	1,5 ccm
3. Mineralöl Nr. 1 (SCHIBAEFF)	(D. 0,908) . . .	1,5 „
4. Caucasine I (NOBEL)	(D. 0,808) . . .	1,5 „
5. Oleonaphta A. A. (W. SCHLIEMANN) . . .	(D. 0,905—7) . .	1,5 „
6. Bakunit (DENEYS u. Co.)	(D. 0,905—9) . .	1,5 „
7. Russ. Spindelöl (NOBEL)	(D. 0,898) . . .	1,3 „
8. Pale Machinery Oil (THOMPSON u. BEDFORD)	(D. 0,905—10) . .	1,1 „
9. Extra Spindelöl (THOMPSON und BEDFORD)	(D. 0,885) . . .	0,8 „

Die amerikanischen Cylinderöle bleiben meist fast völlig ungelöst, z. B. Valvoline A. A. Cylinder (LEONARD u. ELLIS); Steam-ref extra Cylinder und B. u. T. XXX. Valve (THOMPSON u. BEDFORD) mit nur leichter, gelblicher oder bläulicher Färbung des Acetons. — Bei salbenartigen, sowie dunkelen, nicht raffinierten Mineralölen u. Fetten wird ein erwärmbarer Mischcylinder (M. STUHL in Berlin) angewendet, wobei zunächst ein ll. Anteil vom Aceton aufgenommen wird.

Die zu untersuchenden Öle müssen neutral und nicht versäuert sein, worauf man sehr gut mittels Kupferoxydul prüft, welches durch Säuren leicht zerlegt wird, indem sich unter Cu-Abscheidung eine Kupferseife bildet, die sich in den Ölen mit grüner Farbe löst.

Die von FINKENER zur Unterscheidung von Harzöl und Mineralöl empfohlene Mischung von 10 Vol A. (D. 0,818) und 1 Vol. Chlf. löst das Harzöl erst bei 23° bei Anwendung von 10 Volumen auf 1 Volum Öl. Nimmt man von dieser Mischung 16 Vol. auf 1 Vol. Öl, so lösen sich nach Vf. bis auf einen verschwindend kleinen Rest die Harzöle auch bei Zimmertemperatur (+15°).

Mischung von Harzöl und Mineralöl. Ist ein Mineralöl von geringerem D. durch Zusatz von Harzöl auf das spezifische Gewicht einer wertvollen Sorte Mineralöl gebracht, so läfst sich dieses durch die Acetonmethode feststellen. Es verbleiben z. B. von 2 ccm einer „Oleonaphta" aus 6 Gewichtsteilen russ. Spindelöl und 1 Gewichtsteil rotem Harzöl bei Verwendung von 20 ccm Aceton nur 1 ccm ungelöst, während von reiner Oleonaphta 1,5 ccm ungelöst bleiben müfsten. (Jpr. [2.] **47**. 394—97. 16/3. [Januar.] Cassel.) WACHTER.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Erzeugung violetter, blauer, grauer bis schwarzer Azofarbstoffe auf der Faser.* Bekanntlich lassen sich gewisse künstliche Teerfarbstoffe für Baumwolle, welche freie Amidogruppen enthalten, auf der Faser diazotieren und darauf mit Phenolen und Aminen der aromatischen Reihe kuppeln. So liefert z. B. Primulin auf Baumwolle nach der Diazotierung mit β-Naphtol ein waschechtes schönes Rot, mit dem Farbstoff aus der Tetrazoverb. des Benzidins und Amidonaphtolmonosulfosäure G erhält man nach dem Verf. waschechte blaue bis schwarze Färbungen etc. Nach dem vorliegenden Patent wird das Verf. angewandt auf Disazofarbstoffe der Kongogruppe, welche als Komponente die α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren (β, γ und δ) enthalten, nämlich die Farbstoffe aus folgenden Verbb.: a. 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonäthoxydiphenyl, Tetrazomonäthoxyphenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben, Tetrazostilbendisulfosäure und 2 Mol. der CLEVE'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren (β, γ und δ), bezw. einem Gemisch dieser Säuren; b. 1 Mol. der aufgezählten Tetrazoverbb., 1 Mol der unter a. erwähnten Säuren u. 1 Mol. eines Phenols, Amins, Amidophenols, bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren. Zum Kuppeln mit den aus den Disazofarbstoffen auf der Faser erzeugten Polyazoverbb. dienen alkal. oder essigsaure Bäder von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren. Man erhält vorzugsweise blaue und blauschwarze Ausfärbungen, welche vollkommen waschecht sind. In einer Tabelle der Patentschrift sind die Resultate der Ausfärbung mit einer sehr grofsen Anzahl von Farbstoffkombinationen näher angegeben. (Pbl. **14**. 24. DRP. 65 262. 15/9. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung einer Sulfosäure des stickstoffhaltigen Farbstoffs aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther.* Durch Behandlung der Farbstoffe des Patentes Nr. 61 919 mit Sulfurierungsmitteln entstehen in Wasser ll. Sulfosäuren, welche Wolle in schönen klaren Tönen anfärben. Die Färbungen sind blauer als diejenigen mit Alizarinbordeauxsulfosäure. Die Sulfurierung erfolgt am besten mit niedrigprozentiger, rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen von 90—150°. (Pbl. **14**. 30. DRP. 65 650. 13/12. 90. — Zus.-Pat. zu 61 919. 26/7. 90.; C. **92**. II. 192.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer sekundärer Disazofarbstoffe aus 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäuren.* Aufser den in der Patentschrift Nr. 61 707 genannten Amidosulfosäuren lassen sich in diesem Verf. auch noch folgende Verbb. in vorzüglicher Weise zur Darst. von beizenfärbenden sekundären Disazofarbstoffen benutzen: Xylidinmonosulfosäure, die α-Naphtylaminsulfosäuren der Nr. 56 563, 27 346, 45 776, die γ-Amidonaphtolmonosulfosäure und die 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure.

Die Darst. der Farbstoffe geschieht in der Weise, dafs man diese Verbb. mit α-Naphtylamin kuppelt, die entstandenen Amidoazoprodukte weiter diazotiert u. mit den 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäuren vereinigt.

Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle im sauren Bad, sowie auf chromgebeizter Wolle, grünstichige, blaue bis schwarze Nuancen. (Pbl. **14**. 124. DRP. 66 021. 25/3. 91. — II. Zus.-Pat. zu 61 707. 8/10. 89.; C. **92**. I. 976 und I. Zus.-Pat. zu 62 945; C. **92**. II. 855.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Phenylindoxazen.* Durch Behandlung mit alkoh. Kali entsteht aus dem Oxim des o-Brombenzophenons das Phenylindoxazen: $C_6H_5—C=N$ / $C_6H_4.O$.

Das Amidoderivat dieses Körpers läfst sich diazotieren und mit Phenolen etc. zu Azofarbstoffen kombinieren. Das Phenylindoxazen krystallisiert aus Ä. in grofsen Prismen und schm. bei 83—84°. Die Verb. ist unl. in Alkali und Salzsäure. (Pbl. **14**. 102. DRP. 65 826. 6/3. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Isochinolin.* Das Lakton der Phenylglycerincarbonsäure (**92**. I. 777) verwandelt sich beim Erhitzen für sich auf 200—220° oder mit konz. Schwefelsäure in das Lakton der o-Phenyl-α-oxyakrylsäure. Wird diese Verb. mit 10 Teilen Ammoniak (25%) auf 100—150° erhitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten das Ammonsalz der Isocarbostyrilcarbonsäure ab. Dieselbe liefert beim Destillieren mit der 20- bis 30-fachen Menge Zinkstaub unter Abspaltung von Kohlensäure Isochinolin. (Pbl. **14**. 124. DRP. 65 947. 18/3. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Äthern der m-Oxy-p-dialkylamidobenzophenone.* Die aus den metasubstituierten Benzaldehyden erhältlichen Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich auch in der Weise darstellen, daſs man von metasubstituierten Benzophenonen ausgeht. Man stellt zu diesem Zweck zunächst das Anilid der Methoxyl- oder Benzyl-m-oxybenzoësäure dar, verwandelt dieselben durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid und einer tertiären Base in farbstoffartige Kondensationsprodukte, welche durch Erhitzen mit verd. Säuren sich in Anilin und die betreffenden Benzophenone spalten. Es sind auf diese Weise dargestellt worden:

m-Methoxy-p-dimethylamidobenzophenon, F. 67°.
m-Methoxy-p-diäthylamidobenzophenon, F. 121°.
m-Äthoxy-p-dimethylamidobenzophenon, F. 90°.
m-Äthoxy-p-diäthylamidobenzophenon, F. 104°.
m-Benzyloxy-p-dimethylamidobenzophenon, F. 86°.

(Pbl. **14**. 124. DRP. 65 952. 29/3. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Akridinreihe.* Bei der Einw. von m-Nitranilin auf salzsaures p-Toluidin bei Ggw. von Eisenchlorid entsteht ein gelber basischer Farbstoff, der das erste Homologe des Phosphins in der Gruppe des Diamidophenylakridins darstellt. Die freie Base ist fast unl. in W., l. in Bzl., A. und Ä. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. F. 230°. Das salpetersaure Salz ist in W. ll. und färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle rötlichgelb. Zur Darst. des Farbstoffes werden 100 Teile salzsaures p-Toluidin, 30 Teile p-Toluidin und 10 Teile Eisenchlorür auf 190—200° erhitzt, worauf man 30 Teile m-Nitranilin einträgt. Die Schmelze wird wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und mit Kochsalz und Chlorzink der Farbstoff gefällt. (Pbl. **14**. 124. DRP. 65 985. 2/4. 92.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung eines blauschwarzen substantiven Trisazofarbstoffes aus Amidobenzolazo-naphtylamin und Naphtylendiaminsulfosäure.* Aus der α-Naphtylamindisulfosäure II des Patentes Nr. 41 957 läſst sich eine Naphtylendiaminsulfosäure ($\alpha_1 : \beta_3 : \alpha_3$) darstellen, welche mit gewissen Tetrazoverbb. wertvolle Farbstoffe liefert. Als besonders hervorragend hat sich die Kombination erwiesen, welche durch Einw. der Tetrazoverb. des p-Amidobenzolazo-α-naphtylamins auf obige Naphtylendiaminsulfosäure entsteht. Dieser Farbstoff färbt Baumwolle tief blauschwarz an; durch Weiterdiazotieren auf der Faser und darauffolgende Kombination mit m-Phenylendiamin erhält man ein tiefes Reinschwarz. (Pbl. **14**. 124. DRP. 65 834. 27/3. 92.)

K. Ohler, Offenbach a. M., *Darstellung eines braunen Axofarbstoffes aus 1 Molekül m-Toluylendiaminsulfosäure und 1 Molekül m-Phenylendiamin.* Während der aus 1 Molekül Toluylendiaminsulfosäure mit 2 Molekülen m-Phenylendiamin dargestellte Farbstoff des Patentes Nr. 51 662 geringen technischen Wert besitzt, zeigt das Produkt aus der Tetrazoverb. von 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure mit 1 Molekül m-Phenylendiamin sehr wertvolle Eigenschaften. Es zeichnet sich durch seine Nuance, sehr leichtes Aufgehen und eine hervorragende Seifechtheit aus; auch die Wasserechtheit ist eine gute.

Behufs Darst. dieses Farbstoffes werden die Komponenten in Ggw. von Mineralsäuren im molekularen Verhältnis zusammengebracht, u. das so entstehende Zwischenprodukt wird nach tagelangem Stehen durch Behandeln mit Soda oder Alkalien in den Farbstoff übergeführt. (Pbl. **14**. 102. DRP. 65 863. 29/12. 91.)

Schluſs der Redaktion: den 18. April 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 19. 10. Mai.

Anorganische Chemie.

Richard Köhler, *Über die Darstellung und Verwendbarkeit des Aluminiums.* Aus der meist historischen Abhandlung des Vfs. interessieren die von demselben angestellten Versuche über die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen SS. und gegen verschiedene Getränke im Vergleich mit anderen zu Gebrauchsgegenständen verwendeten Materialien. Bei einer Einw. von 20 Stunden erlitt Al, auf 100 qcm Oberfläche berechnet, folgende Verluste:

In konzentrierter Salpetersäure	. . . . .	80,5 mg
„ 1 Tl. Salpeters.	+ 1 Tl. W.	80,5 „
„ 3 „ „	+ 5 „ W.	50,0 „
„ 1 „ „	+ 3 „ W.	19,0 „
„ konz. Schwefelsäure	. . . . .	105,0 „
„ 1 Tl. Schwefels.	+ 1 Tl. W.	437,0 „
„ 3 „ „	+ 5 „ W.	24,5 „
„ 1 „ „	+ 5 „ W.	34,5 „

Die in der Tabelle auf S. 874 und 875 niedergelegten Versuchsresultate wurden in der Weise erhalten, daſs man von dem betr. Material Streifen von ca. 10 cm Länge (bei Al-Bronze 5 cm) u. verschiedener Dicke, bei Al 4 Streifen von 2 mm, 5 mm, 6,5 mm, 10 mm Dicke, erst gründlich reinigte und, nachdem sie im Exsikkator getrocknet u. gewogen waren, in einem Reagensglas der auflösenden Wirkung einer der Oberfläche der Streifen ungefähr proportionalen Flüssigkeitsmenge 150 Stunden aussetzte. Hiernach wurden die Streifen mit W., A. und mit einem Wildlederlappen gereinigt, im Exsikkator getrocknet und gewogen. Der prozentuale Gewichtsverlust wurde durch das D. dividiert, um so zu einer in der Praxis wichtigeren Vergleichung nach Dimension, statt nach Gewicht, zu gelangen, u. auf Al als Einheit umgerechnet. (Schulprogramm des Realgymnasiums zu Altenburg. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

F. Mylius u. F. Rose, *Über die Einwirkung lufthaltigen Wassers auf Aluminium.* Die bei der Berührung des unreinen Handels-Al mit W. beobachtete Oxydation zu $Al(OH)_3$ ist bisher auf die Zers. des W. zurückgeführt worden, dessen O sich mit Al vereinigt, während H frei wird. Lufthaltiges Wasser greift Al viel stärker an, als reines W., und H wird dabei nicht abgeschieden. Die hier auftretende Rk. ist verwickelter; denn als Reaktionsprodukt tritt stets *Wasserstoffsuperoxyd* auf. SCHÖNBEIN hat bereits gefunden, daſs H_2O_2 unter ähnlichen Bedingungen bei der Oxydation des Zn entsteht. Während W. weder durch freien O, noch durch Ozon zu H_2O_2 oxydiert wird, bewirkt das stark reduzierende Al diese Oxydation bei Ggw. von Luft in kurzer Zeit. Die Ggw. von H_2O_2 läſst sich wie folgt leicht nachweisen. Man stellt frisch geputztes Al-Blech 24 Stunden in ein Gefäſs mit lufthaltigem W. ein und gieſst darauf das W. von dem merklich oxydierten Blech ab. Fügt man zu der Fl. einige Tropfen ZnJ_2-Stärkelsg., so tritt zunächst keine Veränderung ein, versetzt man die Mischung aber jetzt mit einer Spur $FeSO_4$-Lsg., so erscheint sofort eine deutliche Blaufärbung. H_2O_2 läſst sich mittels ZnJ_2-Stärkelsg. kolorimetrisch be-

Der Verlust des Aluminiums als Einheit und mit Rücksicht auf das spezifische Gewicht.	Kronglas. Sp. Gew. 2,9.	Gewöhnliches Glas. Sp. Gew. 2,6.	Kupfer. Sp. Gew. 8,88.	Messing. Sp. Gew. 8,4.
150 Stunden.				
1. Im Kaffee ohne Putzen	0	0	0	1,69
150 Stunden.				
2. Im Thee . . . . . ohne Putzen	2,2	4,6	5,65	5,6
mit Putzen.			11,30	12,6
150 Stunden.				
3. Im Braunbier . . . ohne Putzen	0	1,5	3,16	2,06
mit Putzen.				
150 Stunden.				
4. Im Lagerbier . . . ohne Putzen	0	0	0,39	1,93
mit Putzen.				
150 Stunden.				
5. Im Bairischen Bier . ohne Putzen	0	1	0,52	0,34
mit Putzen.				
10 Minuten.				
6. Im kochenden Wasser ohne Putzen	0,184	1,16	0,676	0,402
mit Putzen.				
5 Minuten.				
7. Im Salzwasser gekocht ohne Putzen	0,825	1,74	0,61	0
(1 : 20) mit Putzen.	0,014	0,03	0,28	0,24
150 Stunden.				
8. Im Salzwasser (1 : 20) ohne Putzen	0,017	0,011	0,109	0,18
mit Putzen.	0,009	0,007	0,271	0,36
168 Stunden.				
9. Im Rotwein (Marca ohne Putzen	0,184	0	3,2	1,94
Italia) mit Putzen.	0,016	0	0,58	0,57
150 Stunden.				
10. Im Weißwein (Hoch- ohne Putzen	0	0	0,45	0,45
heimer) mit Putzen.	0	0	0,53	0,65
150 Stunden.				
11. In Essigsäure (6 %) . ohne Putzen	0,33	0	0,42	0,40
mit Putzen.				
20 Stunden.				
12. In Essigsäure (50 %) ohne Putzen.	0,08	0,18	1,22	1,22
13. Gesamtverlust ohne Putzen u. ohne den Verlust im Salzwasser . . .	0,097	0,274	1,01	1,09
14. Gesamtverlust mit Putzen u. ohne den Verlust im Salzwasser. . . .	0,039	0,11	0,68	0,73
15. Gesamtverlust (der Verlust im Salzwasser eingeschlossen) ohne Putzen	0,05	0,11	0,42	0,47
16. Gesamtverlust mit Putzen und Salzwasserverlust	0,02	0,047	0,42	0,48

stimmen, wenn auch Fehler von 10—15% vorkommen können. — Das untersuchte Al-Blech enthielt folgende Gehalte an Verunreinigungen: Si 0,72%; Fe 0,53%; Cu 0,15%. Zu den Verss. wurden reingeputzte Al-Blechstücke von einer benetzbaren Oberfläche von 32,5 qcm mit 50 ccm lufthaltigem W. in Berührung gebracht. Die Resultate waren folgende: 1. Bei der Berührung von Al, W. und Luft bei gewöhnlicher Temperatur tritt stets eine kleine Menge H_2O_2 auf. — 2. Die Menge des H_2O_2 wächst mit der Dauer der Berührung, bis (hier nach etwa 14 Tagen) ein

Zink. Sp. Gew. 7,2.	Blei. Sp. Gew. 11,4.	Aluminiumbronze. 5%. Sp. Gew. 8,15.	Aluminiumbronze. 8%. Sp. Gew. 7,85.	Aluminiumbronze. 10%. Sp. Gew. 7,65.	Aluminiumbronze. 12%. Sp. Gew. 7,4.	Zinn. Sp. Gew. 7,3.	Eisen. Sp. Gew. 7,8.	Verzinktes Eisen. Sp. Gew. 7,5.	Aluminium. Sp. Gew. 2,7.
4,3	8,0	3,7	2,4	3,11	2,05	0,45	14,28	0	1
17,3 44,3	19,2	7,7	0	5,0	0	4,9	13,0 29,25	0,5	1
35,7	7,5	3	2,05	0	0	3,84	61,6 79,2	4,8	0
14,2 26,8	2,87	0	2,3	3,4 19,9	1,72 16,3	2,52	24,0 40,7	5,38	1
9,2 20,4	1,1	0	0	0	0	0	8,2 13,4	1,8	1
1,827 7,025	2,272	2,307	2,12	2,28	2,54	1,25	0,76 1,83	0,97	1
32,2 1,4	20,5 0,36	10,35 0,35	8,35 0,3	8,99 0,33	12,67 0,48	1,12 0,02	2,05 0,45	2,8 0,05	1 1
0,42 0,82	0,036 0,02	0,15 0,32	0,12 0,26	0,145 0,223	0,059 0,249	0,086 0,144	0,678 0,49	0,153 0,788	1 1
30,4 3,3	0,27 0,19	3,08 0,6	4,9 0,8	3,02 0,5	3,1 1,05	3,37 0,30	22,39 2,5	4,1 0,96	1 1
11,1 8,0	0,72 0,36	0,93 1,07	0,9 0,65	0,91 0,64	1,3 0,99	1,02 0,52	6,63 3,58	1,76 0,9	1 1
42,8 45,0	6,55	0,57	0,96	0,53	0,26 0,56	0,7	1,23	0,93	1
41,8	9,9	0,94	0,72	1,56	0,77	2,03	4,03	2,044	1
26,21	4,58	1,35	1,48	1,37	1,13	1,43	7,68	1,83	1
12,22	1,95	0,85	0,85	0,84	1,11	0,58	4,03	1,10	1
9,22	1,66	0,61	0,62	0,60	0,48	0,55	3,03	0,73	1
5,11	0,77	0,52	0,48	0,46	0,59	0,29	1,77	0,82	1

Maximum erreicht ist, das sich eine Zeitlang konstant erhält. — 3. Bisweilen findet schon nach kurzer Zeit eine Verminderung des H_2O_2 statt. — Nach der Einw. waren die Oberflächen der Al-Bleche rauh und mit $Al(OH)_3$ bedeckt, neben welchem an einzelnen Stellen $Fe(OH)_3$ sichtbar wurde. Die Menge und Haltbarkeit des H_2O_2 ist abhängig von den Verunreinigungen des Al, zumal von dessen Fe-Gehalt. Fe zers. H_2O_2 sehr rasch und wird zu $Fe(OH)_3$ oxydiert. Wurde Al mit Eisenfeile abgerieben, so trat bei Berührung mit lufthaltigem W. binnen 10 Tagen kein H_2O_2

auf, während die mit Fe geriebenen Stellen mit einer dicken braunen Eisenrostschicht bedeckt waren; das anhaftende Fe hatte selbst die entfernteren Teile des Al-Bleches vor einer Oxydation geschützt, so daſs diese sehr wenig angegriffen waren.

Während bei langer Versuchsdauer mit Al-Blechen von 32,5 qcm Oberfläche bei Rk. mit 50 ccm lufthaltigem W. nur höchstens 0,33 mg H_2O_2 nachzuweisen waren, weil das entstehende H_2O_2 stets wieder vom Al groſsenteils reduziert wurde, gelang es, mit Hilfe der gleichen Menge Al mehr H_2O_2 zu erzeugen, wenn das Al in feinster Verteilung möglichst kurze Zeit in Berührung gebracht wurde. Es lieſs sich ein Al-Amalgam herstellen, das nur 0,0011% Al, d. h. 1 Teil Al in 90 000 Teilen Hg gel. enthielt. Beim Schütteln von 10 g dieses Amalgams mit 30 g lufthaltigem W. waren bereits nach wenigen Sekunden kleine Mengen H_2O_2 nachweisbar, die sich während des Schüttelns verstärkten, um nach einigen Minuten wiederum abzunehmen und ganz zu verschwinden. Wurden 68 g Amalgam mit 800 ccm lufthaltigem W. geschüttelt, so waren nach 20 Sekunden 0,13 mg H_2O_2, nach 40 Sekunden 0,16 mg, nach 1 Minute 0,16 mg, nach 1½ Minute 0,16 mg, nach 2½ Minuten 0,11 mg und nach 3½ Minuten 0,08 mg H_2O_2 in der Fl. nachweisbar. Das Maximum von 0,16 mg war hier also bereits nach 40 Sekunden erreicht und wurde durch 0,75 mg Al erzeugt. Es kommt hier 1 Molekül H_2O_2 auf 6 Atome oxydiertes Al. Während das H_2O_2 beim Arbeiten mit dem oben genannten verd. Al-Amalgam nur zum Teil durch Al und Hg verbraucht wird, so wird H_2O_2 vollständig verbraucht, wenn festes Al-Amalgam angewendet wird. Letzteres wird schon beim Stehen an der Luft, wie Jehn und Hinze, sowie E. O. Erdmann gezeigt haben, unter lebhaftem Erwärmen oxydiert. Während Fe das Al vor dem Angriff des O schützt, beschleunigt die Ggw. von Hg die Oxydation. Auch Hg-haltige Legierungen des Al mit anderen Metallen sind bei Ggw. von Luft und W. sehr wenig haltbar. (ZI. **13**. 77—82. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) Hefelmann.

L. Storch, *Die Reduktion von Eisenoxydlösungen und die Aufschlieſsung von geglühtem Eisenoxyd.* Die Reduktion von Ferrisulfat mit Zink und H_2SO_4 erfolgt wahrscheinlich nicht durch nascierenden Wasserstoff, sondern durch direkte Rk. nach der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2FeSO_4 + ZnSO_4.$$

Diese Rk. müſste sich um so rascher vollziehen, je höher die Tendenz des Zinks wird, in die Lsg. einzutreten, ohne Wasserstoff zu entbinden. Um dies festzustellen, versuchte der Vf. die Reduktion von Ferrisulfatlsgg. durch Zink in der Kälte u. Wärme, durch Zinkamalgam und Zink und Platin, fand aber, daſs immer ein sehr groſser Überschuſs von Zink nötig ist, und daſs die Reduktion nur langsam vor sich geht. Ein besseres Reduktionsmittel als Zink ist *Kupfer*, welches die Reduktion sehr schnell bewirkt, wenn man es in Form dünnen Drahtes verwendet, der die Fl. ganz durchsetzt. Vor der Titrierung wird die Lsg. von dem Draht abgegossen und letzterer nachgewaschen. Die blaue Färbung der Lsg. stört die Endreaktion beim Titrieren mit Permanganat nicht. — Zum Aufschlieſsen von geglühtem Eisenoxyd erwärmt man dasselbe am besten mit 40%iger H_2SO_4 im Glaskolben. (BÖF. **15**. 9—13. Prag. Lab. d. techn. Hochsch.) Bodländer.

W. Dittmar und **David Prentice**, *Über die Einwirkung von Ätznatron und Ätzkali auf reines Gold und Silber.* Durch 10 Minuten langes Schmelzen von Ätzalkalien in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Luft können dieselben vollständig zu KOH, resp. NaOH entwässert werden. Die Einw. von geschmolzenem Ätzkali auf Gold ist auch nach 30 Minuten langem Schmelzen in einer Wasserstoffatmosphäre sehr gering; der Tiegel gab an 12 g KOH nur 0,0005 g Gold ab. In Luft war der Gewichtsverlust etwas gröſser, da der Tiegel nach 10 Minuten 0,0025 g Gold abgegeben hatte, und die Schmelze war rot. Ätznatron greift weder in Luft-

noch in Wasserstoffatmosphäre geschmolzen Gold an, u. die Schmelze ist weiſs. Ein Silbertiegel verliert nach 10 Minuten langem Schmelzen von 8,5 g KOH in Luft 0,0108 g, und die Schmelze ist tief schwarz. In einer Wasserstoffatmosphäre verliert der Tiegel 0,0010 g, u. die Schmelze ist schmutzig weiſs. Auch Silber wird von Natriumhydroxyd weit weniger angegriffen als von Kaliumhydroxyd; im Wasserstoffstrome 15 Minuten mit NaOH erhitzt, verliert es nur 0,0001 g, im Luftstrome dagegen schon nach 10 Min. 0,0041 g unter Schwärzung der Schmelze. (JSI. **12**. 248—51. Glasgow and Scottish Section [7/2.*].) BODLÄNDER.

W. Kirchmann, *Silberalaun*. Vf. teilt vorläufig mit, daſs es ihm gelungen ist, einen in Oktaedern kryst. Silberalaun darzustellen. (ApZ. **8**. 149.) HEFELMANN.

Organische Chemie.

G. Griner, *Synthese des Erythrits*. Vf. geht dabei vom Divinyl oder Butadien $1,3.CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ aus. Durch Einw. von Brom darauf erhält man das Dibromid $C_4H_6Br_2$, eine unter 26 mm Druck bei 74—76° sd. Fl., die sich schnell bei 100°, langsam in der Kälte in ein festes Prod. von derselben Zus. umwandelt, das bei 92—93° sd. (unter 15 mm Druck) und bei 53—54° schm. Diese Verb. ist sehr flüchtig und sublimiert leicht, sie hat einen stechenden Geruch und greift die Augen lebhaft an. Behandelt man dieses Dibromid mit Silberacetat, so entsteht eine bromfreie Fl., die unter 20 mm bei 110° sd. Dieselbe ist ein nicht gesättigtes Diacetin, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$, das leicht Brom fixiert und damit den bei 87° schm. Körper $C_4H_4Br_2(C_2H_3O_2)_2$ liefert. Dieser giebt bei nochmaliger Einw. von Silberacetat das Tetracetin, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$, das bei 85° schm. Dasselbe ist nach allen seinen Eigenschaften identisch mit dem Tetracetin aus natürlichem Erythrit und läſst sich durch Baryt verseifen, wobei man Krystalle erhält, die denen des natürlichen Erythrits vollständig gleichen u. wie diese bei 118° schm. (Cr. **116**. 723—25. [14/4.*].) SACHSSE.

F. W. Semmler, *Über Derivate der β-Methyladipinsäure*. (S. 297.) Erhalten wurde *β-Methyladipinsäurechlorid*, $C_7H_{10}O_2Cl_2$, Öl, K_{10}. 117—119°, D_{20}. 1,2201, n_D 1,4709, rechtsdrehend; *β-Methyladipinsäureamid*, F. 191°. *β-Methylpentamethylphenol* (S. 297) ist jetzt aus β-Methylketopentamethylen durch A. und Na dargestellt, D_{20}. 0,9169, n_D 1,4521, setzt man das Na in gröſseren Portionen zu, so entsteht neben dem A. ein bei etwa 244° sd. Öl, wahrscheinlich das zugehörige Pinakolin. Durch Wasserabspaltung — zweckmäſsig mit $ZnCl_2$ — entsteht aus dem A. das *α-Methylpentamethylen*, $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH\end{matrix}\!\!>\!CH$, K. 69—71°, der Geruch erinnert an Allylsulfid D_{20}. 0,7851, n_D 1,4201, durch $KMnO_4$ entsteht α-Methylglutarsäure. (B. **26**. 774—76. 10/4. [23/3] Holzminden. Fabr. von HAARMANN und REIMER.) WAGNER.

A. Holt und **J. Baruch**, *Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Behenolsäure*. Es entsteht *Oxybrassidinsäure* (I), Blättchen, F. 83°, neben etwas Dioxybehenolsäure, oxybrassidinsaures Ag, $C_{22}H_{39}O_3Ag$, weiſser Nd., aus alkoh. Lsgg.

I $C_{19}H_{39}.C{:}C.COOH$ (O)

II $C_{19}H_{39}.C{:}C.CO.N_2H_2C_6H_5$ (O)

III $C_{19}H_{39}C{:}C.COOH$ (NOH)

Durch Esterifikation mit H_2SO_4 oder HCl in alkoh. Lsg. entsteht *Dioxybrassidinsäureäthylester*, $C_{19}H_{39}.C(OH){:}C(OH).COOC_2H_5$, Blättchen, F. 54°, beim Verseifen entsteht Monoxybrassidinsäure, F. 83°. Mit Phenylhydrazin entsteht das *Hydrazid* (II), F. 111°, mit Hydroxylamin das *Monoxybrassidinsäureoxim* (III), F. 44—45°,

das gegen Alkali beständig, durch verd. Säuren gespalten wird. Analog verhält sich das *Oxim des Äthylesters*, $C_{24}H_{45}NO_3$, F. 28—29°. Dieses Oxim wird durch konz. H_2SO_4 umgelagert in eine Verb., F. 84—85°, die ebenso wie ihr Äthylester, F. 54°, durch verd. Säuren nicht gespalten wird. Polymerie oder Raumisomerie kann nicht vorliegen. (B. **26**. 838—42. 10/4. [30/3.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

P. Bruck, *Über Tetrolsäuredijodid und Acetylendicarbonsäuredijodid.* Wie andere Säuren mit dreifach gebundenem Kohlenstoff giebt auch die Tetrolsäure leicht ein Additionsprodukt mit Jod, es entsteht in Chloroformlsg. im Rohr nach 6—8 Stdn. bei Wasserbadhitze. *Dijodkrotonsäure (Tetrolsäuredijodid)*, $CH_3CJ:CJ.COOH$, Nadeln aus sd. W., F. 125°, $C_4H_3J_2O_2Ag$, Blättchen, $C_4H_3J_2O_2.C_5H_5$, Öl, $C_4H_3J_2O.NH_2$, Nadeln aus verd. A., F. 175—176°, mit W. gekocht, zersetzt sich die Säure und glatter das Ag-Salz unter Bildung von Trijodpropylen und Aceton, bezw. von Jodallylen nach:

$$CH_3.CJ:CJ.COOH = CH_3.CJ:CJH + CO_2;$$
$$2CH_3.CJ:CJH = CH_3.C\vdots CJ + CH_3.C:CH + J_2 + HJ;$$
$$CH_3.C\vdots CJ + J_2 = CH_3.CJ:CJ_2;$$
$$CH_3.C\vdots CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3 \text{ und}$$
$$CH_3.CJ:CJ.COOAg = CH_3.C\vdots CJ + CO_2 + AgJ.$$

Von dem Acetondicarbonsäuredijodid war früher (**92**. I. 280) die Konfiguration unentschieden geblieben. Direkt haben sich zwar die Jodatome durch H nicht ersetzen lassen, die Beständigkeit gegen Umlagerungsmittel u. die Nichtbildung eines Anhydrids sprechen für das Vorliegen der fumaroiden Form. Da nach WISLICENUS eigentlich die maleinoïde Form entstehen sollte, ist Umlagerung bei der Darst. anzunehmen. *Dijodfumarsäurederivate:* $(:CJ.COOCH_3)_2$. Nadeln aus verd. Eg., F. 126°. $(:CJ.COOC_2H_5)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 88,5°, $(:CJ.COOC_6H_5)_2$, Nädelchen aus verd. A., F. 127°, $(:CJ.COCl)_2$, Plättchen aus Bzl., F. 49°, $(:CJ.CO.NH_2)_2$, unl. Pulver. $(:CJ.CO.NH.C_6H_5)_2$, mkr. Nädelchen aus 500 Teilen A. durch W., Zersetzungspunkt 230°. Das Ag-Salz zers. sich beim Kochen mit W. nach:

$$(COOAg.CJ:)_2 + 2H_2O + O_2 = 2AgJ + 2CO_2 + 2H.COOH.$$

(B. **26**. 843—48. 10/4. [30/3.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

C. Matignon, *Ein neues Diureïd der Oxalylmalonsäure.* Vf. macht genauere Angaben über diese schon S. 692 erwähnte Verb. Man l. Alloxantin in der möglichst geringen Menge konz. Schwefelsäure und erhitzt gelinde auf dem Wasserbade. Man erhält nach einigen Stunden eine gelbe, sirupartige Fl., die auf Zusatz des gleichen Vol. W. einen gelblichen Nd. giebt. Beim Kochen mit W. zerfällt dieser Nd. in Parabansäure und Barbitursäure. Vf. hat nun die Natur dieses Nd. untersucht. Seine Zus. ist, wenn er im Vakuum getrocknet ist, $C_7O_6N_4H_6$, und bei 100° getrocknet $C_7O_5N_4H_4$. Die Zers. in Parabansäure und Barbitursäure erfolgt durch einfache Wasseraufnahme:

$$C_7O_5N_4H_4 + H_2O = C_3O_3N_2H_2 + C_4O_3N_2H_4.$$

Die Verb. ist also ein neues Diureïd, das Vf. mit Rücksicht auf sein Zersetzungsprod. *Oxalylmalonyldiureïd* nennt. Die Ausbeute bei der Darstellung aus Alloxantin ist sehr gering, wahrscheinlich weil sekundäre Rkk. eintreten, wie die Entwicklung von SO_2 beweist, denn die Hauptreaktion, wodurch das Diureïd aus dem Alloxantin entsteht, ist einfach:

$$C_8O_8N_4H_6.2H_2O = C_7O_5N_4H_4.H_2O + CO_2 + 2H_2O.$$

(BPar. [3.] **9**. 169—71. 20/3.) SACHSSE.

A. Haller u. **E. Brancovici**, *Azobenzolcyanessigester*. Die Darst. dieser Verbb. hat HALLER früher (**88**. 736) mitgeteilt. Bei der Darst. gröfserer Mengen behufs Fortsetzung der Unters. zeigten sich beträchtliche Unterschiede zwischen den Präparaten, die zu ihrer Reinigung der Einw. von k. Alkalien unterworfen worden waren und den Präparaten, bei denen dies nicht der Fall gewesen war. *Äthylazobenzolcyanacetat, Modifikation α.* Man läfst eine alkohol. Lsg. von Natriumcyanessigester auf eine abgekühlte wss. Lsg. von Diazobenzolchlorid einwirken. Der Nd. wird in überschüssigem Kali gelöst und die filtrierte Lsg. mit verd. Schwefelsäure gefällt. Aus A. umkrystallisiert, bildet der Ester gelbe Nadeln, die bei 124—125° schm. Wenn man nicht in Kali l., sondern das Prod. gleich aus A. oder Bzl. umkrystallisiert, erhält man Nadeln, die zwischen 104—120° schm. *Modifikation β.* Dieselbe bildet sich immer gemeinsam mit der Modifikation α. Krystallisiert man das frische Prod., wiederholt aus A. um, so häuft sich die Modifikation β in den Mutterlaugen an. Sie entsteht auch, wenn man eine alkal. Lsg. des α-Esters unvollständig mit Säure fällt, oder wenn man die Lsg. desselben Esters in Xylol einige Stunden erhitzt. Man erhält eine gelbe M., die bei 72—74° schm. u. durch Umkrystallisieren aus A. rhomboidale Tafeln liefert, die bei 85° schm. Die β-Form ist in den Lösungsmitteln viel löslicher als die α-Form, sie kann durch Auflösung in Kali und Fällung in die α-Form, F. 124—125°, umgewandelt werden.

Äthylbenzoylazobenzolcyanacetat, durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Na-Verb. des α-Esters erhalten, weifse Nadeln, die bei 158° schm. (übereinstimmend mit KRÜCKEBERG S. 212) *Äthylmethylazobenzolcyanacetat*, durch Einw. von Jodmethyl auf den α- u. β-Äther, hellgelbe Prismen, die bei 75° schm. *Äthylnatriumazobenzolcyanacetat* wird dargestellt, indem man ein Gemenge von Na-Alkoholat mit Azobenzolcyanessigester in molekularen Verhältnissen eindampft. Krystallinisches gelbes Pulver, an der Luft getrocknet, $C_{11}H_{10}N_3O_2Na.2H_2O$. *Methylazobenzolcyanacetat*, bildet ebenfalls eine α- und eine β-Form. Die α-Form bildet kleine Krystallkörner, die durch sd. A. teilweise in die β-Form und Äthylazobenzolcyanacetat, F. 85°, verwandelt werden. Das α-Methylazobenzolcyanacetat schm. bei 141°, die isomere β-Verb. schm. bei 115°. *Methylmethylazobenzolcyanacetat*, wie das Äthylmethylazobenzolcyanacetat dargestellt, schm. bei 121°. *Methylbenzoylazobenzolcyanacetat*, schm. bei 147°.

Die Löslichkeit der Azobenzolcyanessigester in Alkalien u. Alkalicarbonaten veranlafst, sie als wirkliche Azoderivate (I) u. nicht als Hydrazone (II) zu betrachten.

I $\quad C_6H_5.N{=}N.CH{<}\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix}$ $\qquad$ II $\quad C_6H_5.NH.N{=}C{<}\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix}$.

Betrachtet man sie nach der Formel II, so werden die Ester zu Hydrazonen der Cyanoxalsäureester $OC{<}\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix}$. Um für diese Anschauung eine Stütze zu geben, liefsen Vff. Nitrosomethylanilin auf Cyanessigester und sein Na-Derivat einwirken, um das Methylhydrazon des Cyanoxalsäureesters zu erhalten, das mit dem oben als Äthylmethylazobenzolcyanacetat bezeichneten Prod. identisch hätte sein müssen:

$$C_6H_5.N{<}\begin{matrix}CH_3\\NO\end{matrix} + CH_2{<}\begin{matrix}CN\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} = H_2O + C_6H_5.NCH_3.N{=}C{<}\begin{matrix}CN\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}.$$

Die Verss. waren indes erfolglos. MILLER hat gezeigt (**92**. II. 406), dafs gewisse Hydrazone und namentlich das des Acetessigesters sich mit Cyanwasserstoff zu Nitrilen verbinden können. Die Verbb. der Vff. konnten sich aber unter den von MILLER angegebenen Bedingungen nicht mit Cyanwasserstoff verbinden, sie verhalten sich afso nicht wie das Hydrazon des Acetessigesters.

Die Isomerie der α- und β-Äther läßt sich durch stereochemische Formeln erklären. (Cr. **116**. 714—18. [14/4.*].) SACHSSE.

A. Held, *Kondensation der Acetylcyanessigester mit Phenol.* Läßt man Phenole auf Acetessigester, seine substituierten Derivate oder auf den Benzoylessigester von BAEYER (B. **15**. 2705) in Ggw. von Entwässerungsmitteln einwirken, so erhält man eine Reihe von Verbb., die von Cumarin oder Oxycumarin durch Substitution in der Seitenkette abstammen. Es hatte ein Interesse, zu untersuchen, wie sich die Cyanderivate des Acetessigesters verhalten würden, und Vf. ließ daher Äthyl- und Methylacetylcyanacetat auf Phenol und Resorcin bei Ggw. von konz. Schwefelsäure einwirken. Man erhält mit Phenol große prismatische, farblose Krystalle von der Formel $C_9H_{11}NO_4$, also ein einfaches Prod. der Hydratation des Acetylcyanessigesters:

$$CH_3.CO.CH<\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O = CH_3.CO.CH<\begin{matrix}CONH_2\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

kocht man das Produkt mit einer Lsg. von Kali in berechneter Menge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, so erhält man A., Essigsäure und Malonsäure:

$$CH_3.CO.CH<\begin{matrix}CONH_2\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + 3KOH = CH_3.CO_2K + CH_2<\begin{matrix}CO_2K\\CO_2K\end{matrix} + NH_3 + C_2H_6O.$$

Das Phenol nimmt also bei der ursprünglichen Rk. keinen Anteil, und nur der Acetylcyanessigester erfährt eine unerwartete Umwandlung, es ist indes bemerkenswert, daß doch bei Abwesenheit von Phenol die Umwandlung des Esters durch Schwefelsäure langsamer erfolgt, und die Ausbeute geringer wird.

Läßt man statt des Phenols Resorcin auf Äthylacetylcyanacetat unter denselben Umständen einwirken, so sind die Resultate ganz verschieden, denn man erhält ein N-freies Produkt, das von PECHMANN und DUISBURG (B. **16**. 2119) bereits durch Einw. von Resorcin auf Acetylessigester erhaltene Methylumbelliferon.

Methylacetylcyanacetat zeigt die beschriebenen Umwandlungen mit Phenol oder Resorcin bei Ggw. von Schwefelsäure nicht. (Cr. **116**. 720—23. [14/4.*].) SACHSSE.

R. Anschütz, *Über die Bildung der Phoronsäure aus Phoron.* Man behandelt 10 g Phoron mit trockener HCl, kocht nach 12-stündigem Stehen mit 120 g 85%ig. A. und 7 g CNK 18 Stunden unter Rückfluß und verseift das sich ausscheidende Nitril mit rauchender HCl. Der schon früher vermutete Zusammenhang zwischen Phoron und Phoronsäure im Sinne der Formeln:

$$(CH_3)_2.C : CH.CO.CH : C(CH_3)_2,$$
$$(CH_3)_2.CCl.CH_2.CO.CH_2.CCl(CH_3)_2,$$
$$(CH_3)_2.C(CN).CH_2.CO.CH_2.C(N)(CH_3)_2,$$
$$(CH_3)_2.C(COOH).CH_2.CO.CH_2.C(COOH)(CH_3)_2$$

erhält dadurch experimentelle Begründung. (B. **26**. 827—28. 10/4. [30/3.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

Wilhelm Wislicenus, *Zur Kenntnis des Hydroxylamins.* V. MEYER hat s. Z. gefunden, daß Hydroxylamin und salpetrige Säure glatt W. und N_2O geben, $NH_2OH + HNO_2 + 2H_2O + N_2O$. Verd. Lsgg. reagieren erst beim Kochen lebhaft, doch tritt die Rk. schon bei 0° langsam ein. Bei dem Vers. entsteht auch untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$, die man auch als Diazosäure bezeichnen könnte. Zur Darst. des beständigen Ag-Salzes erwärmt man 3 g Hydroxylaminsulfat mit 200 g W. und dem nötigen $NaNO_2$ rasch auf 50° und setzt überschüssiges $AgNO_3$ zu, es fällt hellgelbes Nitrosylsilber, $Ag_2N_2O_2$, das durch Auskochen mit h. W., L. in verd. HNO_3 und vorsichtiges Fällen mit NH_3 gereinigt wird. Die Rk. eignet sich zum Vorlesungsvers. (B. **26**. 771—74. 10/4. [20/3.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

R. v. Rothenburg, *Über das Pyrazolon.* (S. 701.) Die reine Base hat K. 152 bis 157°, $D_{16/5}$. 0,9137. — Es wurde weiter versucht, aus Hydrazinhydrat und Oxaldiessigsäurediäthylester, dessen F. zu 82—83° gefunden wurde, das 3-Bispyrazolon zu erhalten, es entsteht aber nur *β-Hydrazo-β-ketoadipinsäurediäthylester*, $COOC_2H_5.CH_2.C:(NH)_2.CO.CH_2.COOC_2H_5$, braungelbe Blättchen aus sehr verd. A., F. 93°. Dagegen entsteht normal das *3-Methyl-4-allylpyrazolon*, $C_7H_{10}N_2O$, Blättchen aus A., F. 195°, aus dem Allylacetessigester und das *3-Methyl-4-trimethylenopyrazolon*, $C_6H_8N_2O$, Nadeln, F. 195°, aus dem Trimethylencarbonsäureester. (B. **26**. 868—72. 10/4. [30/3.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Liebermann, *Über Krystallthiophen.* Wie mit Bzl. vermögen manche Verbb. mit Thiophen zu krystallisieren. Untersucht wurden *Triphenylmethanthiophen*, $CH(C_6H_5)_3 + C_4H_4S$, u. *Dibrom-β-dinaphtyloxythiophen*, $C_{20}H_{12}Br_2O + C_4H_4S$. *Pikrinsäure*, die auch mit Bzl. krystallisiert, wurde mit Krystallthiophen nicht erhalten. (B. **26**. 853—54. 10/4. [30/3].) WAGNER.

W. E. Stone, *Der Gebrauch der Bezeichnung „Kohlehydrate"*. Diese Bezeichnung kann nicht mehr in dem engen Sinne wie bisher gebraucht, sondern mufs ausgedehnt werden. Es scheint eine homologe Reihe von Aldehyden oder Ketonalkoholen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_n$ mit folgenden gemeinsamen Eigenschaften zu bestehen: 1. Süfser Geschmack, 2. Optische Aktivität, 3. Reduktionsvermögen gegen alkal. Metalllsg., 4. Fähigkeit, mit Phenylhydrazin eigentümliche krystallinische Verbb. zu bilden. Andere Rkk., wie grofse Löslichkeit, Zers. durch Hitze und Farbenerscheinungen sind weniger charakteristisch, obwohl ebenfalls bei allen auftretend. Die Verbb. der Reihe, die drei oder Multipla von drei Atomen C enthalten, sind der alkoh. Gärung fähig. Zu der Reihe gehören: *Triose*, $C_3H_6O_3$ (Glycerose), *Tetrose*, $C_4H_8O_4$ (Erythrose), *Pentose*, $C_5H_{10}O_5$ (Arabinose, Xylose), *Hexose*, $C_6H_{12}O_6$ (Dextrose, Lävulose, Galaktose, Mannose), *Heptose*, $C_7H_{14}O_7$, Oktose, $C_8H_{16}O_8$, *Nonose*, $C_9H_{18}O_9$. Die obige Definition schliefst die Cellulosen aus, indes ist auch noch nicht bewiesen, dafs diese konstitutionell mit den Aldehyd- oder Ketonalkoholen in Beziehung stehen und zu ihnen gerechnet werden müssen, weil sie in dieselben umgewandelt werden können. Die Disaccharide der Hexosen (Saccharose, Laktose) sind Anhydride oder ätherartige Formen der Hexosen und müssen als Derivate derselben zu den Kohlehydraten gerechnet werden. (Science **21**. 149—50. 17/3. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Emil Fischer, *Über eine neue Bildungsweise des Isochinolins.* Vf. hat ebenfalls aus Acetalamin-, bezw. Amidoacetaldehydderivaten Isochinolinverbb. erhalten (S. 701). So geht salzsaures Benzylamidoaldehyd beim Lösen in rauch. H_2SO_4 nach 24 Stdn. in eine Base über, deren Platinsalz die Zus. und Eigenschaften des Isochinolinchloroplatinats zeigte. Mit gewöhnlicher konz. H_2SO_4 scheint ein Hydroisochinolin zu entstehen. (B. **26**. 764—65. 10/4. [23/3.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Wohl, *Abbau des Traubenzuckers.* Die vom Vf. (**91**. I. 821) dargestellten Oxime des Traubenzuckers u. der Fruktose (Lävulose) spalten beim Erhitzen mit konz. Alkali Blausäure ab, die Acetate geben schon an verd., kalte Na_2CO_3-Lsg. Blausäure ab. Es ist Vf. gelungen, auf diesem Wege von der *Glucose* zur *Arabinose* zu gelangen, indem er Glucosoxim durch Acetanhydrid und Natriumacetat in *Pentacetylgluconsäurenitril*, F. 80—81°, rhombisch, hemiëdrisch, 0,66817 : 1 : 0,61841 überführte und daraus durch ammoniakalische Ag-Lsg. Blausäure abspaltete. Das Prod. wurde mit HCl behandelt, um die Acetylgruppen zu entfernen, und durch Phenylhydrazin *Arabinosazon* abgeschieden. Um den Zucker selbst zu erhalten, wurde der durch Blausäureabspaltung erhaltene Sirup mit Ammoniak behandelt, wodurch eine Pentoseacetamidverb., $C_9H_{16}N_2O_6$, Nädelchen, α_D^{20}—9,5° entsteht. Diese kann durch HCl gespalten u. in Arabinose übergeführt werden. — Weiter wurde l. Arabinose in ihr

Oxim, $C_5H_{11}NO_5$, F. 132—133°, verwandelt und dies in Tetracetylarabonsäurenitril, F. 117—118°, das mit ammoniakalischer Ag-Lsg. Blausäure abspaltet. (B. **26**. 730 bis 744. 27/3. [9/1.] Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

George E. Davis, *Einige Erfahrungen in der Fabrikation von roher Carbolsäure.* Wenn man die leichten Öle des Kohlenteers mit der zur Extraktion der gesamten Phenole nötigen Menge Natronlauge behandelt, so erhält man ein Rohprodukt, aus dem direkt keine krystallisierbare Carbolsäure erhalten werden kann. Wenn man aber nur zwei Drittel der zur Extraktion aller Phenole nötigen Menge Natronlauge anwendet, so erhält man ein Gemenge, von dem 62,5% bei 191° übergehen und bei 17—22° C. krystallisieren. Fraktionierte Extraktion mit Natronlauge bewirkt also, daſs zuerst nur die Carbolsäure in l. Phenolat übergeht, während die höheren Phenole zurückbleiben. Anwendung höherer Temperatur bei der Extraktion der Phenole übt keinen günstigen Einfluſs auf die Gewinnung gut krystallisierender Carbolsäure. — Gute Erfahrungen hat der Vf. mit dem Verf. von WEST-KNIGHT und GALL gemacht, bei welchem die Phenole mit einem Gemisch von Natriumsulfat und Kalkmilch behandelt werden. Natriumsulfat reagiert für sich nicht mit Kalkmilch; in Ggw. von Phenolen aber entsteht Calciumsulfat und Natriumphenolat. Man preſst das Calciumsulfat ab, zersetzt das Phenolat mit H_2SO_4, hebt die Phenole ab und benutzt die Natriumsulfatlsg. für eine neue Operation. Das Patent von STAVELEY (**39**. I. 271), welcher nach einem ähnlichen Verf. Soda aus Natriumsulfat gewinnen will, indem er das Phenolat mit CO_2 zersetzt, wird nicht aufrecht erhalten werden können, weil es mit dem von WEST-KNIGHT und GALL kollidiert. (JSI. **12**. 233—36. Manchester. Section. [3/3.*].) BODLÄNDER.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Über das s-Dimethoxychinon.* Es entsteht, wenn man Trimethylphloroglucin mit HNO_2 oxydiert, ebenso wie nach HOFMANN aus Trimethylphloroglucin. Das von HESSE und FEHLING, Handwörterbuch IV. 78 aufgefundene Chinon ist damit identisch. (B. **26**. 784—86. 10/4. [23/3.] Bologna.) WAGNER.

Felix Klingemann, *Die Kondensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoin.* (Vergl. KNOEVENAGEL und WEISSGERBER S. 698.) Vf. hat die Kondensation mit Hilfe von $NaOC_2H_5$ ausgeführt und je nach den Bedingungen erhalten *Benzamaron*, *Benzylidendesoxybenzoin*, eine *Verb.* $C_{21}H_{16}O$, F. 88—89°, u. *Amarsäure*, bezw. deren Anhydrid. — *Benzamaron* zerfällt bei der Destillation glatt in Desoxybenzoin, *Benzylidendesoxybenzoide* und die isomere Verb. $C_{21}H_{16}O$. — Auch durch Kondensation von Desoxybenzoin mit Benzaldehyd mittels HCl hat Vf. wie KNOEVENAGEL und KLAGES (S. 699) und daneben noch die Verb. $C_{21}H_{17}OCl$, F. 172° und 135°, isoliert, ferner die Verb. $C_{21}H_{16}O.HCl$ führt das Benzylidendesoxybenzoin gröſstenteils in die Verb. $C_{21}H_{17}OCl$, F. 172°, zum geringen Teile in die isomere, F. 135°, über, die isomere Verb. $C_{21}H_{16}O$ giebt fast nur den bei 172° schm. Körper. (B. **26**. 818—20. 10/4. [27/3.] Bonn. Univ.-Lab.) WAGNER.

O. Widman, *Über die Bildung der „Dihydrochinazoline" und einen neuen Fall von intramolekularer Umlagerung.* Aus den bisherigen Unterss. ging hervor, daſs die Bildung von Dihydrochinazolinen bei der Reduktion aller *Formylderivate* (Nitrobenzylformanilid, o-Nitrobenzyl-o- und p-formotoluid nach PAAL, M. BUSCH, FR. KRECKE; o-Nitrobenzylformamid nach GABRIEL und JANSEN) ohne Ausnahme stattfindet, daſs aber von den *Acetyl-* und *Benzoylderivaten* nur das o-Nitrobenzylacetanilid bei der Reduktion die Anhydrobase liefert:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2N.C_6H_5\\ NO_2COCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\ N=\!=C.CH_3\end{matrix}.$$

Die übrigen werden zu Amidoderivaten reduziert, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—N.C_7H_7\\ NO_2 \quad COCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—N.C_7H_7\\ NH_2 \quad COCH_3\end{matrix}.$$

o-Nitrobenzylacet-p-toluid

Dieses verschiedene Verhalten so nahe verwandter Verbb., wie o-Nitrobenzylacetanilid, o-Nitrobenzylacet-p-toluid und o-Nitrobenzylbenzanilid war auffällig, und ergaben die zur Aufklärung dieser Verhältnisse vom Vf. durchgeführten Unterss., daſs eine Verschiedenheit zwischen den Phenyl- und p-Tolylreihen gar nicht existiert, indem die Nitrophenylverb. ebensogut als die Nitrotolylverb. zu dem Amidoderivat reduziert wird, und auch das p-Tolylderivat ebenso gut als die Phenylverb. zur Anhydrobase kondensiert werden kann.

Die bei der Reduktion der Nitroverbb. von dem Typus: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—N.R\\ NO_2 \quad COCH_3\end{matrix}$ stattfindende Rk. ist sehr kompliziert, indem das primär entstehende normale Amidoderivat von der anwesenden Salzsäure leicht angegriffen wird, und so drei weitere Produkte resultieren können. Man erhält z. B. aus *o-Amidobenzylacetanilid* (I) mittels Salzsäure *o-Amidobenzylanilin* (II), *o-Acetamidobenzylanilin* (III) und *Benzomethylphenyldihydrodiazin* (Methylphenyldihydrochinazolin) (IV).

I
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—N.C_6H_5\\ NH_2 \quad COCH_3\end{matrix}$$

II
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NH.C_6H_5\\ NH_2\end{matrix}$$

III
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NH.C_6H_5\\ NH.COCH_3\end{matrix}$$

IV
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—N.C_6H_5\\ N=\!=C.CH_3\end{matrix}$$

Daſs Paal und Krecke bei der Reduktion des o-Nitrobenzylacetanilids mit Sn + HCl Methylphenyldihydrochinazolin erhielten, war die Folge einer sekundären Einw. von HCl auf primär entstandenes Amidoderivat.

Werden die Amidoderivate mit Salzsäure längere Zeit in Berührung gelassen, so tritt molekulare Umlagerung ein, indem die Acetylgruppe von dem einen Stickstoffatom zu dem anderen wandert, und findet die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur sowohl mit äuſserst verd., als starker Chlorwasserstoffsäure und ohne Nebenrk. statt:

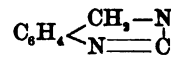
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NR\\ NH_2 \quad COCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—N.RH\\ NHCOCH_3\end{matrix}.$$

Verbb.: 1. o-Nitrobenzyl-p-bromanilin, $NO_2.C_6H_4—CH_2.NH.C_6H_4Br$ (F. 84—85°, gelbe, glasglzd. Prismen oder vierseitige Tafeln, monosymmetrisch, aus A.), aus o-Nitrobenzylchlorid und p-Bromanilin bei 100°, giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Acetverb., $NO_2.C_6H_4—CH_2.N(COCH_3)(C_6H_4Br)$ (F. 137—138°, weiſse, rhombische oder sechsseitige Tafeln aus sd. A.; fast unl. in Ä.). — 2. *o-Amidobenzylacetanilid*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3)(C_6H_5)$ (F. 80—81°, farbl. Tafeln aus verd. A.; Ausbeute quantitativ), aus o-Nitrobenzylacetanilidlsg. (je 3 g in 20 ccm A. und 30 ccm verd. HCl, D. 1,12) durch langsamen Zusatz von Zinkstaub (4 g) unter stetiger Schneekühlung. — 3. o-Amidobenzylacet-p-bromanilin, $NH_2.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3)(C_6H_4Br)$ (F. 106—107°, farbl., monosymmetrische Tafeln aus A.), aus o-Nitrobenzylacetbromanilid (3 g) in 50 g Eg und 20 ccm gew. Salzsäure mittels Zinkstaub (4 g langsam eingetragen) und starker Abkühlung. — 4. *o-Acetamidobenzyl-p-toluidin*, $CH_3.CO.NH—C_6H_4—CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 141°, Nadeln, swl. in Ä., Lg., k. A.; ll. in Chlf., h. A.), erhalten durch Umlagerung des o-Amidobenzylacet-p-toluids (F. 99°) mittels verd. Salzsäure (gew. Temperatur, ca. 1 Woche; 1 : 1 und auch mehr verd.), wird mit rauch. Salzsäure leicht verseift und liefert mit Natriumnitrit das *Nitrosoderivat*, $CH_3.CO.NH—C_6H_4—CH_2.N(NO)(C_7H_7)$ (F. 115—116°, spröde, schwach gelbe

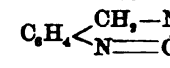
Nadeln aus A.; wl. in sd. W.). — 5. *o-Acetamidobenzylanilin*, $CH_3.CO.NH—C_6H_4—CH_2.NH.C_6H_5$ (F. 125°, Prismen aus h. A.), erhalten aus o-Amidobenzylacetanilid durch Umlagerung mittels k. Salzsäure, identisch mit dem o-Amidobenzylacetanilid von PAAL u. KRECKE, giebt das *Nitrosoderivat*, $C_{15}H_{15}N_3O_2$ (F. 112—113°, farbl. Nadeln aus h. W.). — 6. o-Acetamidobenzyl-p-bromanilin, $CH_3.CO.NH—C_6H_4—CH_2—NH.C_6H_4Br$ (F. 148—149°, Prismen aus A.), aus o-Amidobenzylacet-p-bromanilid durch Umlagerung mittels verd. Salzsäure.

Kondensation der Amidoverbb. zu *1,3-Diazin-(Chinazolin-)derivaten* durch Behandeln mit Salzsäure. 7. *Benzo-2-methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-1,3-diazin (2-Methyl-3[n]-phenyldihydrochinazolin)* (V) (F. ca. 80°, dünne Blättchen aus Chlf.), durch Kochen (1 Stunde) von o-Amidobenzylacetanilid (5 g) mit gew. verd. Salzsäure (15 ccm) und A. (30 ccm). — 8. *Benzo-2-methyl-3-p-tolyl-3,4-dihydro-1,3-diazin (Methyl-p-tolyldihydrochinazolin)* (VI) (F. 104—106°, weifse Tafeln aus

V



VI



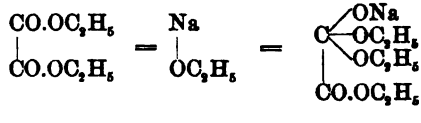
Chlf.), durch Kochen (1,5 Stde.) von o-Amidobenzylacet-p-toluid mit 2 Teilen gew. Salzsäure u. 10 Teilen A., Darst. des $SnCl_2$-Doppelsalzes u. Behandeln des letzteren mit gelbem Schwefelammonium und Chlf. — 9. *Benzo-2-methyl-3-bromphenyl-2,3-dihydro-1,3-diazin (Methyl-p-bromphenyldihydrochinazolin)*, $C_{15}H_{13}N_2Br.HCl$, aus o-Amidobenzylacetbromanilid durch Kochen mit alkoh. Salzsäure.

Durch Destillation des o-Acetamidobenzyltoluidins entsteht reines Benzmethyltolyldihydrodiazin (s. o. VI), während o-Amidobenzylacetanilid und o-Amidobenzylacet-p-toluid beim Erhitzen in Anhydrobasen nicht übergehen. (Jpr. [2] 47. 343—66. 16/3. [Dezember 1892.] Upsala.) WACHTER.

R. v. Rothenburg, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf organische Halogenverbindungen.* Chloressigester reagiert mit Hydrazinhydrat unter Bildung von Diammoniumchlorid und N-Entwicklung, Benzoylchlorid liefert Benzoylhydrazin, Methyljodid liefert Diammoniumdijodid, $N_2H_4.2HJ$, mit Äthyl- u. Isamyljodid wird Trihydrazindijodhydrat, $3N_2H_4.2HJ$, gebildet. Daneben scheinen ungesättigte KW-stoffe zu entstehen, das Hydrazin wirkt also wie alkohol. KHO. Mit Benzylchlorid entsteht Diammoniummonochlorid, $N_2H_4.HCl$, ferner Dibenzyl, Stilben (wenig), Toluylen (Hauptprod.) und Tolan. Chlf. wirkt gar nicht ein, Jodoform nur sehr unbedeutend. (B. **26**. 865—68. 10/4. [30/3.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. Fleischhauer, *Über die Kondensation von Estern und Nitrilen mittels Natriumäthylats.* Bei den Versuchen, die Nitrile von der Form $R.CH_2.CN$ mittels Natriumäthylats nach der CLAISEN'schen Rk. mit Estern zu kondensieren, zeigte es sich, dafs nur Acetonitril und sein Phenylderivat, das Benzylcyanid, reagieren, und zwar das letztere besonders hinsichtlich der Stabilität der Kondensationsprodd. noch besser als das erstere. Von Estern kamen der Oxalsäurediäthylester und der Bernsteinsäurediäthylester zur Anwendung.

A. *Kondensation von Acetonitril und Oxalester.* Durch Zusatz von Natriumäthylat (frisch, weifs, 1 Mol.) zur Lsg. von Oxalester (1½ Mol.) und Acetonitril (1½ Mol.) in Ä. (frei von Alkohol und W.) entsteht unter Wärmeentwicklung (bedeutend) *Natriumcyanbrenztraubensäureester*, $CN.CHNa.CO.CO_2.C_2H_5$ (gelblichweifs, strahlig, krystallinisch) nach folgender Gleichung:



$$CO_2.C_2H_5.C\lessdot^{ONa}_{(OC_2H_5)_2} + (H_2)CH.CN = CO_2.C_2H_5.C\lessdot^{ONa}_{CH.CN} + 2C_2H_5OH.$$

Der Natriumcyanbrenztraubensäureester giebt Ndd. mit Silbernitrat (gelblichweifs, flockig), mit Bleiacetat (weifs), mit Quecksilberchlorid (weifs), mit Kupfersulfat (grünl. Nd.), und liefert weiter folgende Derivate der freien Cyanbrenztraubensäure, welche selbst nicht faſsbar war. 1. *Oxim*, $CN.CH_2.C(NOH).CO_2.C_2H_5$ (F. 104°, weifse Prismen aus h. W., resp. grofse Blätter; unl. in k. W., ll. in h. W.), erhalten mittels salzs. Hydroxylamin und der Natriumverb., spaltet bei Einw. (ca. 150°) konz. Salzs. ausschliefslich Kohlensäure und Ammoniak und nicht Hydroxylamin ab, so daſs die Verb. kein wahres Oxim mehr zu sein scheint. Mit Acetanhydrid entsteht das Monacetylderivat, $C_8H_{10}N_2O_4$ (F. 146°, farblose Prismen, ll. in Ä., A.). — 2. *Hydrazon*, $CN.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (F. 102—103°, erweicht von 90° an, weifse Prismen, resp. wasserhelle grofse Krystalle aus h. absol. A.; ll. in verd. und absol. A., Ä.), mittels salzsauren Phenylhydrazins, Carbäthoxylgruppe aufserordentlich stabil gegen Ammoniak, liefert beim Erhitzen (100°, Rohr) mit Acetanhydrid eine isomere Verb., $C_{13}H_{18}N_2O_3$ (F. 128°, langfaserige, krystallinische Masse, ll. in A., Ä.). — 3. *Benzolazocyanbrenztraubensäureester*, $CN—CH(N{=}N.C_6H_5)—CO.CO_2.C_2H_5$ (F. 149° unter Zers., gelbrote, kurze Prismen aus verd. h. A.), mittels Diazobenzolchlorid und der Natriumverb., zeigt sauren Charakter, bildet mit Ammoniak, Natronlauge, Sodalsg. die Haut intensiv gelb färbende Lsgg., giebt in ammoniakal. Lsg. Ndd. mit Bleiacetat (orangegelb), Silbernitrat (orangerot), Quecksilberchlorid (gelblichweifs).

B. Die Einw. von Homologen des Acetonitrils und von Cyanessigester auf Oxalester führte nicht zu Kondensationsprodd.

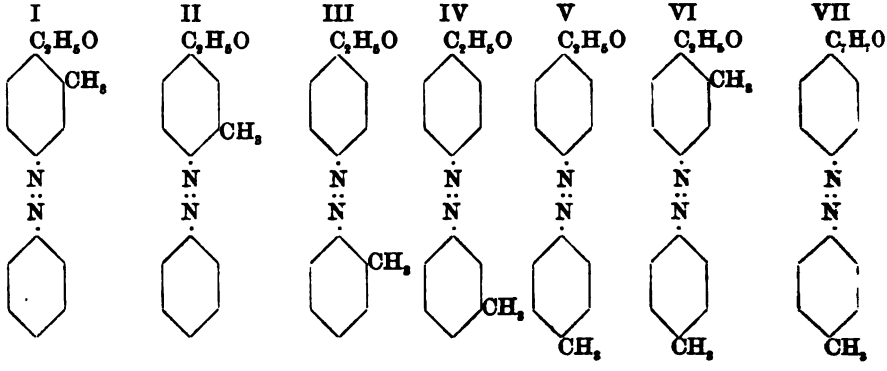
C. *Theoretische Betrachtungen über das verschiedene Verhalten der untersuchten Nitrile.* Bei den CLAISEN'schen Synthesen beeinflufst die Carbonylgruppe CO eines Ketons oder der Carbäthoxylgruppe eines Esters zwei benachbarte Wasserstoffatome in kondensationsfähigem Sinne. Ähnlich verhält sich die ebenfalls negative Cyangruppe CN, nur wird deren Wirkung äufserst abgeschwächt oder aufgehoben, wenn aufser der CN-Gruppe noch andere Gruppen stark positiver Natur im Molekül vorhanden sind. Es wird daher eine Kondensation nach CLAISEN nur dann stattfinden, wenn sich die Negativierung der in Frage kommenden Methylengruppe in gewissen Grenzen hält.

D. *Kondensation von Bernsteinsäureester und Methylcyanid, resp. Benzylcyanid.* Die aliphatischen Nitrile erwiesen sich mit Bernsteinsäureester als nicht reaktionsfähig, dagegen kondensiert sich dieser Ester mit Benzylcyanid bei Gegenwart von Natriumäthylat und giebt nach Behandeln des Produktes mit HCl den Körper $C_6H_5(CN)CH.CO.CH_2—CH_2—CO.CH(CN)C_6H_5$ (F. 156°, sintert bei 140—150°, weifser, fester Körper, unl. in W., A., Ä., Sodalsg.; ll. in Ammoniak, Natronlauge, daraus wieder fällbar; Ausbeute sehr gering).

E. *Kombination von Oxalester mit Diacetonitril*: Das dimolekulare Acetonitril, $CH_3.C(NH).CH_2.CN$, kondensiert sich mit Oxalester nach der CLAISEN'schen Methode, und zwar sehr wahrscheinlich in der Weise, daſs das Imidwasserstoffatom durch die Äthoxalylgruppe, $CO.CO_2.C_2H_5$, ersetzt wird. Das resultierende *Äthoxalyldiacetonitril* von der sehr wahrscheinlichen Konstitution $CH_3.C(N.CO.CO_2.C_2H_5).CH_2.CN$ (F. 93°, weifse Nadeln aus h. Lg.; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; l. in sd. W.), spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Ammoniak und Oxalsäure ab, bildet mit Acetanhydrid kein Acetylderivat und liefert mit alkohol. Ammoniak das *Amid* $CH_3.C(N.CO.CO.NH_2)CH_2.CN$ (?) (weifse Blättchen durch Sublimation, unl. in W., A.). (Jpr. [2.] **47**. 375—93. 16/3. [Okt. 1892.] Leipzig. Lab. von E. v. MEYER.) WACHTER.

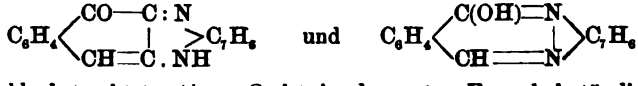
P. Jacobson, *Untersuchungen über Reduktionsprodukte von Azoverbindungen. IV.* Die Verhältnisse bei der Reduktion von Benzolhydrazophenetol, wo durch halbe Ben-

zidinumlagerung *(Semidinumlagerung)* ein o- und ein p-Amidodiphenylamin (*o*-, bezw. *p-Semidin*) entsteht, haben Veranlassung gegeben, festzustellen, ob und wie weit Art u. Stellung der Substituenten die halbe statt der ganzen Umlagerung veranlassen. Über die Verss. wird später ausführlich berichtet, gefunden wurde, daſs *Benzolazo-o-kresetol*, I, hauptsächlich o-Semidin, wenig p-Semidin liefert u. zu etwa ein Drittel gespalten wird, ähnlich verhält sich *m-Toluolazophenetol*, IV.



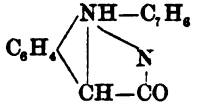
Benzolazo-m-kretesol, II, u. *o-Toluolazophenetol*, III, werden auch nur zur kleineren Hälfte gespalten, o-Semidin tritt aber nicht auf. Beim *p-Toluolazophenetol*, V, endlich tritt glatte Spaltung ein, auf anderem Wege ist Semidinumlagerung aber auch zu erreichen. Diese leichte Spaltbarkeit hängt nicht mit der Besetzung der p-Stelle zusammen, denn *p-Toluolazo-o-kresetol*, VI, liefert mehr als 50% o-Semidin. Es scheint eher, als ob die symmetrische Verteilung zu beiden Seiten der Azogruppen die Spalt. erleichtert, die Natur des p-Substituenten scheint belanglos, da *p-Toluolazophenolbenzyläther*, VII, glatt u. leicht gespalten wird. Weiter wurde geprüft, ob jedes einfach p-substituierte Hydrazobenzol, $X.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$, umlagerungsfähig ist, oder ob die Natur des Substituenten einen Einfluſs ausübt. Gefunden wurde, daſs *p-Acetamidobenzol*, $CH_3.CO.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$, wie *p-Phenetolhydrazobenzol*, Semidinumlagerung erfährt, *p-Jod- u. Dimethylamidohydrazobenzol*, $JC_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ u. $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ gehen in Diphenylkörper über. *Chlorhydrazobenzol* liefert etwas Semidin, aber die Rk. bleibt zu verfolgen. Es ist also der Substituent von entscheidendem Einfluſs auf die Umlagerung, es soll dies von seiner „elektropositiven- oder elektronegativen" Natur abhängen. (B. **26**. 699—705. 27/3. [16/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

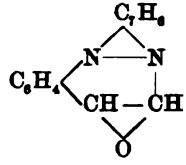
Th. Zincke, *Über die aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin entstehenden Azine und Eurhodole.* Vf. hat **92**. I. 777 die aus o-Toluylendiamin aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin entstehenden Verbb.:



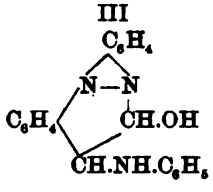
als β-β-Verbb. betrachtet. (A. a. O. ist in der ersten Formel irrtümlich statt CH auch CO gedruckt.) Die Verbb. sind aber Derivate der α-β-Reihe, denn man erhält aus der mit o-Phenylendiamin dargestellten Verb. bei der Destillation mit Zn-Staub das gewöhnliche Naphtophenazin. Mit den gewöhnlichen α-β-Derivaten sind sie aber jedenfalls isomer, die Verschiedenheit liegt in der Funktion des Sauerstoffatoms, das in den Eurhodolen aus α-Oxynaphtochinon α-Stellung, in der vorliegenden β-Stellung haben muſs. Man kommt für die alkalil. Verb. zur Formel I, für die zweite zur Formel II, die zweite Verb. geht durch Aufnahme und Abspaltung von Säure leicht

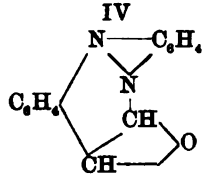
in die andere, alkalil. Verb. über. Falls der Sauerstoff in o-Stellung wäre — was der leichten Bildung von α-Oxynaphtochinon aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin entspräche —, wären die Verbb. als Oxyverbb., die isomeren aber von KEHRMANN u. MESSINGER als Imidoverbindungen zu betrachten. Beide Äther dieser Isomeren

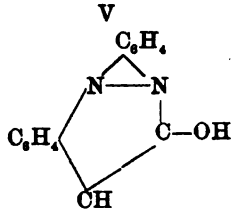
I 

II 

sind von KEHRMANN und MESSINGER dargestellt, aber verschieden vom Äther der hier vorliegenden Verb. Die indifferente Verb. des Naphtophenazinoxyds vereinigt sich mit Aminen zu Additionsprodd., z. B. III, bei denen das Hydroxyl in β-Stelle tritt, weil durch Säuren das Eurhodol entsteht.

III 

IV 

V 

Naphtophenazinoxyd, IV, gelblichweifse Nadeln aus Bzl., F. 186—187°; *β-Oxynaphtophenazin* (*β-Naphteurhodol*), V, gelbe Nadeln aus h. A., F. 197—198°, *Acetat*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, gelbe Nadeln aus h. A., F. 188—189°; *Methyläther*, $C_{17}H_{12}N_2O$, gelbe Nadeln aus h. Bzl., F. 158°; *Anilinverb. des Phenazinoxyds* (s. o.), $C_{22}H_{17}N_3O$, gelbe Nadeln aus h. Bzl., F. 204—205°; *o-Phenylendiaminverbindung des Phenazinoxyds*, $C_{22}H_{16}N_4O$, gelbes Pulver, F. 200°. (B. **26**. 613—23. 27/3. [13/3.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Über die Oxydationsprodukte einiger die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthaltenden Substanzen.* (RAL. 1893. II. 266—70. — C. **93**. I. 780.) ARENDT.

C. Liebermann und **A. Hartmann**, *Über die optisch aktiven Zimmtsäuredibromide.* (Forts. v. S. 528.) Die erreichte Rechtsdrehung +68,3 ist maximal, genauer wohl etwas niedriger $[\alpha]_D = +67—67,5°$. Die linksdrehende Modifikation hat sich auf fast die gleiche Drehung —65,7 bringen lassen, ihr Strychninsalz, $C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_9H_8Br_2O_2$, ist wasserfrei. Das Strychninsalz der Rechtssäure bildet nach allen drei Richtungen ziemlich gleich ausgebildete Krystalle, das der Linkssäure zugespitzte Säulen, bezw. Nadeln. Mit Hilfe der reinen Strychninsalze läfst sich die Trennung des inaktiven Dibromids sehr beschleunigen. (B. **26**. 829—33. 10/4. [27/2.].) WAGNER.

C. Liebermannn und **H. Finkenbeiner**, *Über optisch aktives Zimmtsäuredichlorid.* Die Spaltung des inaktiven gelingt mit Strychnin, die Krystallisation mufs durch Einstreuen von etwas Zimmtsäuredibromidstrychnin, d_D +67° eingeleitet werden. Bis jetzt wurden Drehungen von +67,3 und —44° erreicht. (B. **26**. 833—34. 10/4. [27/2.].) WAGNER.

C. Liebermann u. **H. Sachse**, *Zur Konstitution der Truxillsäuren.* (II.) Für die *β-Truxills.* ist (**89**. II. 751; **90**. II. 749) die Formel $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH.COOH\\ C_6H_5.CH.CH.COOH\end{matrix}$ bewiesen, weil sie bei der Oxydation Benzil liefert. Ihre beiden Carboxyle haben die Eigenschaften der Phtalsäurecarboxyle, die Säure bildet ein inneres Anhydrid — wie durch Gefrier-

punktsbestimmung in Bzl. ermittelt wurde — ein Anil, Phenylhydrazid u. Fluoresceïn, dagegen entsteht aus *α-Truxillsäure* ein äufseres Anhydrid, aus *γ-Truxillsäure* zwar ein inneres Anhydrid, aber kein Anil und kein Fluoresceïn *β-Truxillfluoresceïn(hydrat)*, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}C.[C_6H_3(OH)_2]_2\\ >O\\ O\end{matrix}$, braunrotes Pulver; *β-Truxillsäureanil*, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>N.C_6H_5$, Nädelchen aus Alkohol, F. 180°; *γ-Truxillanilsäure*, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\ COOH\end{matrix}$, Krystalle aus Aceton, F. 197°; *β-Truxillsäurephenylhydrazid*, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO.NH\\ CO.N.C_6H_5\end{matrix}$, Krystalle aus sd. Eisessig, F. 218°; *γ-Truxillanilsäure*, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}COOH\\ CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$, Nadeln aus verd. A., F. 220°; *γ-Truxillsäureanilid*, $C_{16}H_{14}(CO.NH.C_6H_5)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 255°. (B. **26**. 834—38. 10/4. [30/3.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

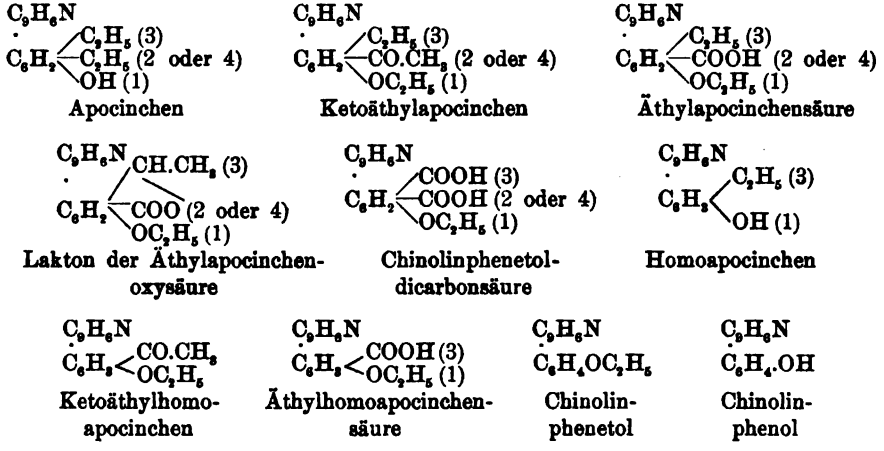
L. Claisen, *Einige Bemerkungen über das Verhalten der Oxymethylenverbindungen.* Vf. hat bereits früher gezeigt, dafs die sogen. Formylderivate der Säurederivate und der Ketone nicht den Formylrest —COH, sondern den Oxymethylenrest =CHOH enthalten, PECHMANN (Seite 721) hat dies neuerdings durch Esterifikation der Cumalinsäure bestätigt. Vf. hat die Esterifizierbarkeit der Oxymethylenverb. durch A. und HCl auch beobachtet. Es war beobachtet, dafs das Benzoat des Oxymethylencamphers in zwei Modifikationen auftritt. Man erhält das Benzoat durch Benzoylchlorid entweder direkt oder nach SCHOTTEN-BAUMANN, oder nach vorgängiger Behandlung mit Na-Äthylat. Letztere Methode setzt Abwesenheit von A. oder sehr starke und gute Kühlung voraus, sonst entsteht Benzoëäther und der Äthyläther des Oxymethylencamphers. Diese Rk. erfolgt nicht etwa durch Einw. von Benzoëester auf Oxymethylencamphernatrium, auch nicht durch Einw. von $NaOC_2H_5$ auf Oxymethylencampherbenzoat, sondern Benzoylchlorid wirkt mit C_2H_5ONa und der Überschufs mit C_2H_5OH, die hierbei gebildete Salzsäure esterifiziert den Oxymethylencampher. Der Oxymethylencamphermethyläther ist übrigens fest und hat F. 40°. Analog lassen sich andere Verbb. .CO.CR:CH.OH esterifizieren, nicht aber solche .CO.CH:CH.OH, aus Oxymethylenacetonnatrium entsteht nur Triacetylbenzol. — Aus Oxymethylencampherchlorid und der Na-Verb. erhält man das *Anhydrid des Oxymethylencamphers*, $(C_{10}H_{14}O:CH)_2O$. (B. **26**. 725—29. 27/3. [16/3.] Aachen. Techn. Hochsch.) WAGNER.

W. Königs und **August Eppens**, *Über das Campherphoron. II. Campherphoronoxim*, $C_8H_{14}.C:NOH$, Nadeln aus Ä., F. 121°, Hydrazon, $C_8H_{14}.C:N.NH.C_6H_5$, schm. bei niederer Temperatur. (B. **26**. 810—11. 20/4. [27/3.] Lab. d. Akad. d. Wissensch. München.) WAGNER.

Wilhelm Königs, *Über Oxydationsprodukte des Apocinchens. Cinchonin* und das isomere *Cinchonidin*, $C_{19}H_{22}N_2O$, gehen bekanntlich durch folgeweise Behandlung mit PCl_5 und alkoh. KHO in *Cinchen*, $C_{19}H_{20}N_2$, über, dies durch HBr nach:

$$C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{19}H_{19}NO + NH_3$$

in *Apocinchen*, das noch den Chinolinrest, ein Phenolhydroxyl und einen weiteren Benzolkern enthält. Aus dem Äthylapocinchen war schon früher durch Oxydation *Äthylapocinchensäure* erhalten und daraus durch Kochen mit Br neben BrC_2H_5 und CO_2 das *Homoapocinchen*, $C_{17}H_{15}NO$. Durch vorsichtige Oxydation von *Äthylapocinchen* mit CrO_3 oder besser mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 entstehen neben *Äthylapocinchensäure* ein Keton, das *Ketoäthylapocinchen*, F. 104—106°, und ein Lakton die *Äthylapocinchenoxysäure*, F. 212—213°.



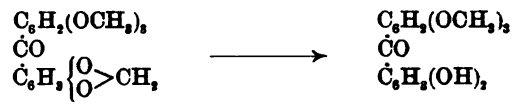
Mit HJ und P giebt das Lakton fast quantitativ *Homoapocinchen*, HBr spaltet BrC_2H_5 ab und bildet *Apocinchenoxysäure*, F. 274°. Br in NaOH oxydiert diese zu *Chinolinphenetoldicarbonsäure*, F. 230—240° u. Zers., Anhydrid, $C_9H_6N.C_6H_3(OC_2H_5)(CO)_2O$, F. 210—211°. Auch das *Äthylhomoapocinchen* wurde durch PbO_2 oder MnO_2 oxydiert, es entstand *Cinchoninsäure*, *Ketoäthylhomoapocinchen*, F. 107—109°, und *Äthylhomoapocinchensäure*, F. 253—254°. Deren Ag-Salz liefert beim Erhitzen *Chinolinphenetol*, F. 80—81°, das durch HBr in *Chinolinphenol*, F. 208°, übergeht. Die Synthese dieses Körpers zur Ermittelung der Stellung des Hydroxyls wird angestrebt. Bezeichnet man es mit 1, so mufs das Äthyl, welches bei Oxydation des Äthylapocinchens in Carboxyl übergeht, in o- oder p-Stelle (2 oder 4) sich befinden, weil das Carboxyl leicht abgespalten wird. Die zweite Carboxylgruppe mufs wegen der Lakton- und Anhydridbildung in o-Stelle zur ersten stehen, also in m-Stelle zum Hydroxyl. (B. **26**. 713—21. 27/3. [16/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)
WAGNER.

A. Pinner, *Über Nikotin*. VI. Vf. wendet sich ziemlich gereizt gegen die Prioritätsansprüche von BLAU (S. 835) u. hält seine Formel aufrecht. Den schwersten Einwurf gegen seine Formel sieht er durch die auch von ihm bewirkte Reduktion zu einer Diimidbase beseitigt. Diese besteht nach Vf. hauptsächlich aus *Hexahydronikotin*, deren Nitrosoverb., $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2 + {}^1/_2H_2O$, Öl, und Phenylsulfonderivat, $C_{10}H_{18}N_2(SO_2.C_6H_5)_2$, Prismen aus w. A., F. 133—134°, analysiert wurde. Das Hexahydronikotin bildet zwei Perbromide. — Bei der Zersetzung des Dibromcotinins, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$, mit HCl erfolgt nur Bildung von $CH_3NH_2(CH_3Cl + NH_3)$ u. einer Verb. mit 9 C-Atomen, bei der Destillation des Rohproduktes mit NaOH zerfällt ein kleiner Teil der Base mit 9 C-Atomen in Oxalsäure und C_7H_7NO. Die Verb. mit 9 C-Atomen hat die Formel $C_9H_9NO_2$ und wird vorläufig als *Apocotinin* bezeichnet, gelbe Blättchen, F. 160°, $(C_9H_8NO_2)_2Cu + H_2O$, blau; daneben entsteht Monobromcotinin, $C_{10}H_{11}BrN_2O$, Nadeln, F. 120°. Da diese Verbb. Reduktionsprodukte sind, müssen gleichzeitig Oxydationsprodukte entstanden sein, die aber noch nicht isoliert sind. — Auch Cotinin läfst sich durch Na und A. reduzieren, es entsteht hierbei NH_3. (B. **26**. 765—71. 10/4. [28/3.].)
WAGNER.

C. Liebermann und **O. Kühling**, *Über Hygrinoxim*. Die Verb. $C_8H_{15}N.NOH$, Nadeln oder Blättchen aus Lg., F. 116—120°, Pikrat, $C_{14}H_{19}N_5O_8$, Nädelchen aus sd. A.; Jodhydrat, $C_9H_{19}N_2OJ$, Nadeln aus A. durch Ä., zeigt, dafs im Hygrin sich ein Carbonylsauerstoff befindet. (B. **26**. 851—52. 10/4. [30/4.].)
WAGNER.

A. Ladenburg, *Über das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff.* (B. **26**. 854—65. 10/4. [27/3.]. — C. **93**. 1. 538.) WAGNER.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Über das sogenannte Leucotin und über das Cotogenin.* Das Leucotin von HESSE und JOBST ist nicht rein, es enthält zunächst Paracotoin (10%), die durch verd. KOH als Paracotoinsäure ausgezogen werden, dann durch Ä. ausziehbares Methylhydrocotoin und Methylprotocotoin, beide zu annähernd gleichen Teilen. Hierdurch finden dann auch alle von JOBST u. HESSE beobachteten Rkk. ihre einfache Erklärung. Bei der Schmelze mit KOH haben JOBST und HESSE sowohl aus Leucotin, wie aus Oxyleucotin (Methylprotocotoin) neben anderen Produkten Cotogenin erhalten, $C_{17}H_{16}O_8$. Vff. geben ihm auf Grund ihrer Analysen die Formel $C_{16}H_{16}O_8$, es enthält drei Methoxylgruppen, hat F. 210°, das Diacetat bildet bei 120° schm. Prismen. Die Verb. muſs als Triäthyläther des Protocatechylphloroglucins betrachtet werden.



Methylprotocotoin — Cotogenin.

(B. **26**. 777—84. 10/4. [23/3.] Bologna.) WAGNER.

S. Cannizzaro, *Über eine Mitteilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins.* Prioritätsreklamation für GRASSI-CRISTALDI (S. 530. 834. 871) u. Einwände gegen die KLEIN'schen Formeln zu Gunsten der von GRASSI-CRISTALDI. (B. **26**. 786 bis 788. 10/4. [25/3.] Rom. Istituto chimico.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arnold Keiler, *Saprol, ein neues Desinfektionsmittel.* Die Unterss. erstrecken sich auf die chemische Zus. des Saprols und sein Verhalten Bakterien gegenüber. Dieses von NÖRDLINGER hergestellte Präparat (**92**. II. 585. 118. 580. 727), D. 0,967 breitet sich schwimmend auf der Oberfläche der zu desinfizierenden Fll. aus u. giebt seine wasserlöslichen Bestandteile nach und nach an diese ab. Die Löslichkeit ist in W. u. verwandten Fll. eine nur beschränkte, wird aber durch einen Gehalt derselben an NH_3 oder Ammoniumcarbonat wesentlich erhöht; bei Natronlauge oder anderen Alkalien soll dies nicht der Fall sein. Das Saprol reagiert anscheinend neutral, erstarrt zwischen —10 bis —12° u. ist äuſserst brennbar; letztere Eigenschaft verstöſst gegen eine für den Wert eines Desinfektionsmittels maſsgebende Grundbedingung, da es nicht ohne Gefahr anwendbar ist. Der Hauptanteil der Nichtphenole des Saprols geht bei 160—270° C. über; es besitzt ca. 26% Phenol-, bezw. Kresolgehalt (Methode von KOSSLER **92**. II. 809). Untersucht nach der von WEYL (**89**. I. 386. 813) angegebenen, nicht einwandsfreien Methode ergab das Saprol in 10 ccm 2,036 Phenol und Kresol, 5,706 KW-stoffe, 1,621 Säuren. Der Rest verteilt sich auf verschiedene Salze und die in allen Teerpräparaten vorkommenden, aber für die Desinfektion keine Rolle spielenden Pyridine etc. Nach dem Verf. von BAUMANN wurde die Anwesenheit des p-Kresols im Saprol nachgewiesen.

Aus dem Saprol ging die ganze darin enthaltende Phenolmenge innerhalb 24 Stunden in darunter befindliches W. über; ein NH_3-Zusatz spielte für die Schnelligkeit der Auslaugung der Phenole u. Kresole keine Rolle. Letzteres Resultat stimmt mit dem von LASER (**92**. II. 727) erhaltenen nicht überein.

Bisher war — mit Ausnahme der LASER'schen Angaben — vom Saprol nur eine desodorisierende Kraft bekannt. Vf. stellte Verss. über die bakterientötende Wirkung

des Präparates an, woraus sich ergab, daſs eine sichere Desinfektion innerhalb kurzer Frist sich damit nicht erzielen läſst. Das bloſse Hinaufgieſsen einer noch so groſsen Menge Saprol über Fäkalien kann keine Desinfektion derselben in absehbarer Zeit bewirken. Es verhält sich hier mit dem Saprol, wie mit vielen anderen zur Desinfektion von Latrinen vorgeschlagenen Mitteln: sie dringen nicht ordentlich in die Fäkalmassen ein; noch nach 7 Tagen war eine Desinfektion von Fäkalmassen nicht erreicht worden. Milzbrandsporen wurden bei Anwendung von 10 ccm W. und 5% Saprol nach sechs Tagen nicht abgetötet, wogegen 1% davon Cholera- und Typhusbacillen abtötete (24 Stunden). — Löst man das Saprol in Seifenlsg. auf, so erhält man eine Lsg., die in 5%iger Verdünnung (mit 0,5% Saprol) im stande ist, Typhusbacillen in wenigen Minuten zu töten, während eine halb so schwache Verdünnung innerhalb 5 Minuten Cholerabacillen vernichtet. Diese *Saprolseifenlösung* ist auch für die Desinfektion der Hände, von Fuſsböden, Wänden u. dgl. sehr geeignet. Die toxische Wirkung des Saprols und besonders der Saprolseifenlsg. ist nach den Verss. an Mäusen eine so geringe, daſs aus ihr keine Gefahren für die Gesundheit bei der praktischen Anwendung abgeleitet werden können. (Diss. 1893. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Percy F. Frankland, *Beiträge zur Chemie und Bakteriologie der industriellen Gärungsprozesse.* Vf. giebt in dieser Abhandlung eingehende Mitteilungen über die bakteriologischen Untersuchungsmethoden. So beschreibt er die Prüfung im hängenden Tropfen; die Teilungserscheinungen bei der Vermehrung der Bakterien, die Sporenbildung, die Geiſselfärbung u. dgl. andere bekannte Sachen. Im zweiten Teil geht er sehr weitschweifig auf die Kulturmethoden (Anlegung von Reinkulturen) ein, berührt bei Gelegenheit des Dampfsterilisationsapparates die Sterilisierung der Milch. Als ein wichtiges Mittel, sterile Fll. zu erhalten, betrachtet Vf. das Filtrieren durch Chamberlandkerzen. Das folgende Kapitel ist den Nährmedien gewidmet, und zwar speziell solchen, welche beim Studium der Gärungserreger in Betracht kommen. Hierbei erwähnt er die Arbeiten von LINOSSIER über die gärungshemmende Wirkung der schwefligen Säure (**91**. I. 929), der Fluoride nach EFFRONT (**91**. II. 29; **92**. I. 213. 248) und ihrer Beihilfe zur Erzeugung der Hefereinkulturen, beschreibt alsdann die Methode der fraktionierten Verdünnung behufs Hefereinzüchtung mit dem von JÖRGENSEN angegebenen Zellenzählapparat (Hämatimeter) und wendet sich alsdann zur Züchtung auf festen Nährböden (Plattenkulturen, ESMARCH'sche Rollröhrchen **86**. 699), sowie zur Anlegung von Reinkulturen anaërober Bakterienarten. Sämtliche Mitteilungen bieten nichts neues, sondern sind nur als eine Zusammenstellung bereits bekannter Verff. zu betrachten. Das Gleiche gilt von der nunmehr folgenden Beschreibung einzelner Bakterienarten, wie z. B. der nitrifizierenden Bakterien auf Kieselsäurehydratgallerte gezüchtet, der Tetanus-, Typhusbacillen, Choleravibrionen, Mikrokokken, Milzbrandbacillen und von den Stoffwechselprodukten der Mikroorganismen, besonders der Bildung der Alkohole bei der Gärung. Hierauf werden die Arbeiten von DUCLAUX, HANSEN, JÖRGENSEN u. a. über das Alter der Hefen, deren Verhalten der Hitze gegenüber und ihre Vermehrung in Zuckerlsgg. rekapituliert. (Forts. folgt.) (PTr. **52**. Nr. 1181. 654—56; Nr. 1185. 753—56; Nr. 1186. 775—78 Nr. 1188. 814—19. Februar bis April.) PROSKAUER.

Behring und **Knorr**, *Über den Immunisierungswert und Heilwert des Tetanusheilserums bei weiſsen Mäusen.* Bei weiſsen Mäusen kann der Tetanus entweder durch die giftfreien, lebenden Tetanusbakterien oder durch das bakterienfreie Tetanusgift erzeugt werden. Während sich das bakterienfreie Diphtheriegift Jahre lang konservieren läſst, ohne an Giftwert zu verlieren, nimmt das Tetanusgift an Wirksamkeit unter dem Einfluſs der Rk. der Fl., der Einw. des Luftsauerstoffes, der Temperatur und des Lichtes stetig ab. Am bedeutendsten wirkt die Oxydation durch Luft, denn schon ein Umgieſsen der Fl. aus einem Gefäſs in ein anderes schwächt

die Wirkung. Auf Oxydationsvorgänge ist auch die Beobachtung zurückzuführen, daſs langsames Filtrieren durch Filtrierpapier eine ganz enorme Giftabschwächung zur Folge haben kann, und daſs bei alkal. Rk. die Labilität des Giftwertes gröſser ist als bei neutraler. Deshalb muſs die Kulturflüssigkeit in vor Luft geschützten Gefäſsen, am besten unter Zusatz von 0,6% Carbolsäure, oder bei kürzerer Konservierungsdauer auf Zusatz von Chlf., aufbewahrt werden. Als „tödliche Minimaldosis" des Giftes bezeichnen Vff. diejenige, bei welcher Mäuse in durchschnittlich 3—5 Tagen starben; es beträgt diese für alle Mäuse sicher tödliche Minimaldosis für die meisten Mäuse ein Mehrfaches der „individuell tödlichen Minimaldosis". An dieser sterben die Mäuse erst nach 6—8 Tagen.

Vff. besprechen dann die Herstammung des Serums und den Zeitraum, welcher zwischen der Serumeinspritzung und der Infektion, bezw. Intoxikation behufs Immunisierung verstrichen ist. Das für die Immunisierung herstammende Blutserum war einem immunisierten Pferde entnommen. Die den Wundstarrkrampf heilende Substanz ist ein chemisch wirksames Agens; sie wird ausschlieſslich im lebenden tierischen Organismus gefunden und auch da nur, wenn derselbe eine spezifische krankmachende Einw. erfahren und dieselbe durch Naturheilung überstanden hat. Sie ist das Prod. einer spezifischen Rk. des lebenden, tierischen Organismus auf die vom Tetanusgift hervorgerufenen, biologischen Veränderungen, sei es nun, daſs dieses Gift als solches dem in Frage kommenden tierischen Individuum einverleibt wird, oder sei es, daſs dasselbe erst im Tierkörper infolge des Eindringens des Tetanusbacillus erzeugt wird. Vff. beschreiben schlieſslich eingehend die Bestimmung des Immunisierungswertes eines Heilserums. Um ein anderes Serum auf seinen Heilwert zu prüfen, wird dieser durch Heilverss. festgestellt, wobei ein bestimmtes Serum als Normalmaſs = 1 gesetzt wird. Dieses „Normalserum" wird nun in hinreichender Menge unter solchen Bedingungen aufbewahrt, daſs sein Heilwert lange Zeit konstant bleibt. (ZH. 13. 407—26. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Dario Baldi, *Nährwert des Asparagins.* Das Versuchstier, eine Taube, erhielt ein aus Stärke u. verschiedenen Salzen gemischtes stickstoffarmes Futter, das als einzigen stickstoffhaltigen Bestandteil Asparagin enthielt. Das Tier starb 27 Tage nach Beginn dieser Fütterung, wobei es 22% seines Anfangsgewichtes verloren hatte. Obwohl dieser Gewichtsverlust geringer ist, als bei Tieren, die durch Verhungern starben, so kann man doch aus dem Vers. nicht auf eine vollständige Ersetzung der Eiweiſsstoffe im tierischen Organismus mittels des aufgenommenen Asparagins schlieſsen. Das Asparagin ist kein vollständiges N-haltiges Nahrungsmittel, das die Eiweiſsstoffe vertreten kann. Wenn eine Synthese von solchen eintritt, so kann diese nur partial sein. Vielleicht ist der Amidstickstoff nicht die geeignete Form, um den Stickstoff für alle den tierischen Organismus zusammensetzenden Eiweiſsstoffe zu liefern. (Riforma Medica. 1893. März. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Rudolf Goetze, *Über Bleivergiftung. Historische Studien zur Anatomie und Beiträge zur Kenntnis des Stoffwechsels.* Seitdem GARROD die Beziehungen der Harnsäure zu der Gicht nachgewiesen, und man sich gewöhnt hat, diese Krankheit als eine trophoneurotische Störung anzusehen, d. h. als eine Erkrankung bestimmter (trophischer) Nervengebiete, durch welche der Stoffwechsel der davon abhängigen Organe beeinträchtigt wird, liegt der Gedanke nahe, daſs es sich bei der Bleiarthritis um eine ähnliche Stoffwechselveränderung handele. Die Unterss. des Vfs. ergaben, daſs der Stoffwechsel im akuten Vergiftungsanfall sich durchaus von dem im chronischen Vergiftungszustand unterscheidet. I. Die Wasserausscheidung, und mit ihr im allgemeinen die Ausscheidung der Chloride ist bei der akuten Bleivergiftung

etwas vermindert, nach dem Anfalle vermehrt. Unabhängig davon tritt bei chronischer Bleiintoxikation bisweilen eine auffallende Vermehrung der Harnmenge u. Chloride ein, ohne dafs weitere Symptome den Verdacht auf Schrumpfniere erwecken. — II. Die Chloridausscheidung ist auch relativ zur Wasserausscheidung vermehrt. — III. Die N-Ausscheidung ist während des Anfalles gesteigert; dies wiegt um so schwerer, als die Nahrungsaufnahme während desselben meistens gering ist. Bei chronischer Vergiftung wird mit der vermehrten Harnmenge oft eine sehr grofse Menge N ausgeschieden. — IV. Ob die Phosphorsäureausscheidung im akuten Anfall regelmäfsig gesteigert ist (trotz verminderter Nahrungszufuhr), war durch die vom Vf. angestellten Analysen nicht zu entscheiden. Jedoch wird daraus ersichtlich, dafs dieselbe in dem Erschöpfungszustand, welcher dem Anfalle folgt, zuweilen bis weit in die Rekonvaleszenz hinein, absolut u. relativ beträchtlich absinkt. Auch in dem mehr gleichmäfsigen Zustand der chronischen Vergiftung ist sie im ganzen dauernd niedrig. — V. Die Harnsäureausscheidung ist im arthritischen Anfall sehr gering, auch im Kolikanfall hält sie sich an den unteren Grenzen der Norm u. bleibt längere Zeit nach dem Anfall niedrig. Während der chronischen Vergiftung schwankt sie innerhalb der Grenzen des Normalen regellos auf u. ab. Ihr Verhältnis zum Harnstoff ist nicht das des Parallelismus: beide Ausscheidungen gehen ebenso oft mit, als gegen einander.

Die Aufklärung der den akuten vorübergehenden Anfällen jeglicher Art zu Grunde liegenden Störungen des Nervensystems kann nur von einer immer tiefergehenden chem. Analyse des Gesamtstoffwechsels und der Nervensubstanz selbst erwartet werden, wodurch eine Einsicht in den Nervenstoffwechsel ermöglicht würde. „Die äufseren Wirkungen (klinischen Symptome) des Bleigiftes sind der Gröfse der äufseren Ursache nicht äquivalent, sondern sie entsprechen dem Grade der durch sie erzielten inneren Stoffwechselveränderungen. Ein und denselben Grad der Stoffwechselstörung vermögen aber bei verschiedenen Menschen ganz verschiedene Mengen des Giftes hervorzurufen. Es scheint nur paradox, ist es aber nicht, dafs das Nervensystem mancher durchaus nicht schwer kranker Maler, autopsiert und extrahiert, ein ebenso grofses Bleikorn ergeben würde, wie das mancher an Bleikachexie Gestorbener." (Diss. Berlin. 1893. Gerhardt'sche Med. Klin.) Proskauer.

Enrico Pinzani, *Ausscheidung der Schwefelsäure durch den Harn während der Schwangerschaft und des Wochenbettes.* In den meisten Fällen war die Menge der präformierten Schwefelsäure vermindert und die Menge der verbundenen Schwefelsäure im Verhältnis zu der präformierten vermehrt. (ACF. 17. 129—48.) Sachsse.

Adalbert Czerny, *Die glykogene und amyloide Entartung.* Aus verschiedenen Arbeiten geht hervor, dafs unter Umständen die Leukocyten eine Substanz enthalten, welche eine mikroskopische Jodreaktion zeigt. Es ist indes nicht bewiesen, woher diese Leukocyten stammen, und dafs jene auf Jod reagierende Substanz wirklich, wie man angenommen hat, Glykogen sei, oder welche Bedeutung dieses vermeintliche Glykogen für den Organismus habe. Vf. hat daher versucht, diese offenen Fragen zu beantworten, wobei namentlich durch klinische Beobachtungen am Menschen unter normalen und pathologischen Verhältnissen die Bedingungen festgestellt werden sollten, unter welchen die Leukocyten des Blutes mikroskopische Jodreaktion aufweisen. Aus den untersuchten Fällen ging hervor, dafs das Auftreten einer mit Jod färbbaren Substanz in den weifsen Blutkörperchen eine ätiologisch und klinisch verschiedenen Krankheitsformen gemeinschaftliche pathologische Erscheinung darstellt. Auf Grund dieses Befundes erschien es zweckmäfsig, drei pathologische Zustände an Tieren zu prüfen, und zwar Respirationsstörung, Anämie und Eiterung. Zu diesen Verss. dienten normale Hunde, deren Blut gegen Jod vollständig indifferent ist. Es ist indes zu berücksichtigen, dafs eine langandauernde Temperaturherabsetzung bei den Hunden ihren Einfluſs auf die weifsen Blutkörperchen in der Weise geltend

macht, daſs sie Jodreaktion erst zu einer Zeit zeigen, wo die äuſserlich wahrnehmbaren Erscheinungen, die durch Abkühlung hervorgebracht werden, geschwunden sind.

Ebenso wie die Abkühlung steht auch die schwere Anämie u. die Respirationsstörung zu dem Auftreten der Jodreaktion an den Leukocyten des Blutes in Beziehung. Da es gegenwärtig festgestellt erscheint, daſs die zelligen Elemente des Blutes, welche unter dem Namen Leukocyten zusammengefaſst werden, als Träger von Produkten pathologischer Prozesse verschiedener Gewebe durch die Blutbahn fungieren, so erscheint es naheliegend, auch die mit Jod färbbaren Leukocyten in diesem Sinne zu deuten. Den Beweis hierfür konnte Vf. durch Unters. künstlich hervorgerufener eiternder Abszesse beibringen. Bei diesen und anderen, aber nicht allen Gewebsläsionen kommt die Bildung einer Substanz zu stande, die von den Leukocyten durch die Blutbahn getragen wird und durch die mikroskopische Jodreaktion gekennzeichnet ist. Die anormalen Beziehungen der Leukocyten zum Jod scheinen nur von bestimmten Degenerationsprozessen abhängig zu sein. Diese sind im stande, auch ohne durch Bakterien veranlaſst zu sein, oder ohne zur Eiterung zu führen, die besprochene Blutkörperchenanomalie auszulösen.

Die chemische Unters. führte zu dem Schluſs, daſs man es in den durch die Jodreaktion gekennzeichneten Leukocyten des Blutes und Eiters mit einer Substanz zu thun hat, aus der sich auf chemischem Wege Glykogen abspalten läſst, und der mehrere Rkk. zukommen, die für das rein dargestellte Glykogen charakteristisch sind. Indes stimmt diese Auffassung nicht mit anderweiten Rkk., die auf Amyloid hindeuten, und somit sieht Vf. die in den Leukocyten nachweisbare Substanz zwar nicht als Amyloid selbst, aber als eine Vorstufe desselben an. (APth. **31**. 190—213.)

SACHSSE.

O. Minkowski, *Die Ursachen der Milchsäureausscheidung nach der Leberexstirpation.* Vf. weist nach, zur Widerlegung eines von HOPPE-SEYLER ihm gemachten Einwandes, daſs das Auftreten des milchsauren Ammoniaks an Stelle der fast vollständig verschwindenden Harnsäure nach der Leberexstirpation bei den Vögeln eine spezifische Folge des Fehlens der Leberfunktion ist und keineswegs auf irgend welche mit der Operation in Beziehung stehende Nebenwirkungen bezogen werden kann. Die Thatsache, daſs auch Sauerstoffmangel, ebenso wie gewisse Vergiftungen, eine Ausscheidung von Milchsäure im Harn zur Folge haben können, soll hierdurch nicht in Abrede gestellt werden. Doch ist es möglich, daſs es sich hierbei nicht direkt um ein Fehlen des O für die Oxydation der Milchsäure handelt, sondern um eine Folge der durch den O-Mangel bedingten Ernährungsstörung der Leber. (APth. **31**. 214—21.)

SACHSSE.

Alfred Mode, *Über die physiologischen Eigenschaften des Bulbocapninum hydrochloricum.* Subkutane Injektionen des Bulbocapninum hydrochlorium (FREUND und JOSEPHY, **92**. II. 418) führten bei Fröschen schon in der Dose von 0,01 g deutliche Einwirkungen herbei. Dieselben bestanden zunächst in starker Parese, sodann in mehr oder weniger starken Krämpfen, woran sich unter Sinken der Herzkraft eine völlige Lähmung anschloſs. Die toxische Dosis bei Fröschen ist 0,03 g, die erst innerhalb 7 Stunden den Tod verursachte. Bei Kaninchen war die Wirkung der subkutanen Injektionen eine ähnliche, aber weit schwächer und nur vorübergehender Art. Es kam zu leichter Parese u. zuweilen zu Krämpfen, ferner zu Herabsetzung der Puls- und Atmungsfrequenz, nie dagegen zu völliger Aufhebung der willkürlichen Bewegungen. Bei intravenösen Injektionen fand ein Sinken des Blutdruckes mit nachfolgendem Anstieg oft über die Norm statt. Auf den Vagus wirkt das Salz nicht. Das Sinken des Blutdruckes beruht auf einer Kontaktwirkung auf das Herz, die nachfolgende Steigerung auf einer leichten Reizung des vasomotorischen Zentrums. Die Toxicität des Alkaloides ist bei Kaninchen sehr gering; selbst bei intravenösen

Gaben von 0,02 gelang es nicht, einen Exitus herbeizuführen. Das Corydalin, das zweite Alkaloid FREUND's und JOSEPHY's aus Corydalis cava, ist Gegenstand physiologischer Unterss. von KRAMM geworden, aus denen bis jetzt hervorzugehen scheint, dafs es eine bedeutend schwächere, wenn auch dem Bulbocapnin verwandte Wirkung hat. Letzteres ist demnach mit Wahrscheinlichkeit für das Hauptprinzip der Wurzelknollen der Corydalis zu halten. (Diss. Berlin. 1/11. 92. Pharmakol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Kurt Brandenburg, *Über die Wirkung des Aloins auf die Nieren.* Grofse Aloindosen, durch welche Kaninchen binnen wenigen Tagen starben, verursachten eine fast totale Nekrose des Epithels der gewundenen Harnkanälchen, während kleine Dosen eine parenchymatöse Nephritis hervorriefen. Werden die Nieren längere Zeit hindurch der Einw. kleiner Aloingaben ausgesetzt, so nimmt die parenchymatöse Entzündung ihren Ausgang in regressive Veränderungen, u. zwar einerseits in einen einfachen Zerfall der Epithelien, andererseits in Fettmetamorphose. Erstere Erscheinung ist die häufiger eintretende. Bei den akuten Vergiftungen finden sich häufig punktförmige Blutungen, direkt unter der Nierenoberfläche, bei der chronischen ist stets eine zellige Infiltration um die Markstrahlen nachweisbar. Im übrigen ist eine wesentliche Beteiligung des interstitiellen Gewebes an dem entzündlichen Prozefs nicht vorhanden. (Diss. Berlin. 24/3. Path. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Luigi Carcano, *Analyse eines Käses aus zentrifugierter Milch.* Der untersuchte Käse war natürlich fettarm, war aber reich an Eiweifsstoffen, und Vf. hebt daher die Bedeutung solcher Käse als Nahrungsmittel hervor. (Staz. **24**. 5—8. Januar. Lodi.) SACHSSE.

Fred. W. Morse, *Anormale Butter.* Die Butter einer Kuh hatte einen Titer der flüchtigen Säuren von 16,5, die einer anderen von 11,5; die Jodzahlen waren 39,6 und 36,0. Die beiden Buttersorten waren hart, von heller Farbe und besafsen talgähnlichen Geruch. Die eine Kuh befand sich im 12., die andere im 14. Monate der Laktation. Darauf und auf das Baumwollsamenöl und Baumwollsamenmehl enthaltende Futter führt der Vf. die abnorme Zus. der Butter zurück. (JACh. **7**. 1—2. Jan. Versuchsstation. Durham. N. H.) BODLÄNDER.

P. Fürbringer, *Erdnufsgrütze, ein neues eiweifsreiches und billiges Nahrungsmittel.* Die Grütze aus Arachis Hypogäa wird bereits im grofsen Mafsstabe im mittleren Afrika, in Madras, in den südl. nordamerikanischen Staaten angebaut und als Volksnährmittel genossen. Die Erdnüsse hat NÖRDLINGER (S. 167) als spezielles Nährpräparat in den Handel eingeführt. Vf. hat Verss. über die Verwertbarkeit der Erdnufsgrütze als Nährmittel für Gesunde u. Kranke aller Art angestellt. Dieselbe wurde mit der Suppe gar gekocht, so dafs auf den Teller 25—45 g davon kamen. Es entspricht diese Menge durchschnittlich 16 g Eiweifs, also annähernd dem Nährwert von 100 g Fleisch, 2 Eiern, $^1/_2$ l Milch. Die Suppen verschiedenster Form wurden in 600 Portionen an Männer, Frauen und Kinder verabfolgt. Selbst Dyspeptiker und Kachektiker mit Magen- und Darmcarcinom haben die Suppe wochenlang gut vertragen, ohne Widerwillen zu bekommen, und nur einem sehr kleinen Teil sagte die Suppe nicht zu. Die gerösteten Präparate haben nicht den eigentümlichen „thranigen" Geschmack. Die Haltbarkeit des Präparates konnte noch nicht endgültig festgestellt werden; immerhin empfiehlt es sich, dasselbe in der von NÖRDLINGER gewählten Form und Zerkleinerung auf kürzere Zeit, wie den Kaffee, aufzubewahren. Nach den von FREYHAN unter Leitung des Vfs. angestellten Aus-

nutzungsversuchen verläfst der gröfste Teil der trockenen Präparate den Körper unausgenutzt; nur die feinstgeriebenen Partikel gelangen zur Assimilation. Anders die verkochte Grütze. Nach Lüdtke läfst sich sogar das Arachiseiweifs bei weitem leichter in Lsg. überführen, als dasjenige der Leguminosen. Man fabriziert jetzt aus dem Mehl der präparierten Erdnüsse Cakes, Makronen und stellt ein Kaffeesurrogat daraus her. Besondere Beachtung verdient das Präparat als eiweifsreicher u. stärkearmer Bestandteil bei der Kostration der Fettleibigen, der Diabetiker u. beim Morbus Brightii. Aber auch als Volksnährmittel ist dasselbe zu empfehlen, denn es giebt für 1 Pfg. 12 g Eiweifs und 5 g Fett und Kohlehydrate. (Bkl. **30**. 204—6. 27/2. [8/2.*] Berlin. Med. Ges.) Proskauer.

Norbert Auerbach, *Über Produktion von Kindermilch und Milchsterilisierung.* Auf Grund von bakteriolog. Unterss. über die verschiedenen Arten von Mikroorganismen, welche sich in den mannigfachen Futtermitteln für Milchkühe vorfinden, hält Vf. den Schlufs für berechtigt, dafs in Weidemilch und anderer landwirtschaftlicher Milch mit Grasfütterung, je nach den Umständen, in beschränkterem oder ausgedehnterem Prozentsatz der sterilisierten Proben Zersetzungen auftreten, welche bei guter Trockenfütterungsmilch nicht beobachtet werden. Somit kann in der That gesagt werden, dafs in der letzteren ein Mikroorganismus, welcher mit dem von Botkin (**92**. I. 484) beschriebenen Bac. butyricus identisch ist, nicht gefunden wird, dafs derselbe aber in landwirtsch. Milch besonders im Sommer sich sehr häufig aufhält, u. sofern man ihn als Bewohner des Säuglingsdarms ins Auge fafst, bedenkliche Eigenschaften besitzt. Die Sterilisierung der Milch nach dem von Soxhlet empfohlenen Verf. gelingt nicht bei allen Milchsorten. Milch unbekannter Herkunft genügt wohl den Ansprüchen des Haushaltes, aber nicht zur Sterilisierung behufs Verwendung als Kindermilch. Das sorglose Vertrauen auf den sicheren Schutz dieser Milchsterilisierung kann gelegentlich durch ernsthafte Erkrankungen der Kinder gestraft werden. In Berlin existieren über 400 kleinere Kuhställe mit einer täglichen Gesamtproduktion von 45 000 l Milch, welche zum gröfsten Teil für die Kinderernährung verwendet werden. Das Hauptfutter ist während der wärmeren Jahreszeit das Gras der Rieselfelder, welches einen nicht unerheblichen Einfluſs auf die bakteriologische Beschaffenheit der Milch ausübt.

Bei guter Trockenfütterung genügt behufs ausreichender Sterilisierung der Milch die Siedehitze während 30 Min.; bei Verabreichung von Gras an die Kühe wird je nach dem Grade der Reinlichkeit der Milch ein mehr oder minder grofser Prozentsatz der 30 Min. lang gekochten Milchproben eine ungenügende Haltbarkeit besitzen. Erst bei 80 Min. langer Sterilisierung bei 100° ist die gesamte Grasmilch haltbar. Frisch gewonnenes Wiesenheu hat nicht die Vorteile des Trockenfutters bezüglich der Haltbarkeit von sterilisierter Milch. (Bkl. **30**. 340—42. 3/4. [3/3.*] Med. Ges. Berlin.) Proskauer.

A. Könyöki, *Künstlich gefärbte Teigwaren.* In Ungarn ist das Auffärben von Teigwaren mit Teerfarbstoffen gesetzlich verboten u. nur Curcumaextrakt zugelassen. Die ungarischen Fabriken sehen von einem künstlichen Auffärben gänzlich ab, können aber nicht hindern, dafs das Ausland derartig gefärbte Teigwaren in grofsen Mengen nach Ungarn einführt. (ZNH. **7**. 34—35. Budapest.) Hefelmann.

Anton Oertl, *Über das Verderben der Würste.* In Wien werden Würste vielfach mit Mehl versetzt, um der Ware ein besseres Aussehen zu verleihen und eine mehr oder weniger vorgeschrittene Zers. des Fleisches zu verdecken. Der an sich verwerfliche Mehlzusatz befördert jedoch die Gärung und damit die Bildung des Wurstgiftes. Aufser Mehl giebt man der Wurst noch Zusätze von Zucker u. roten Farbstoffen. Als äufsere Kennzeichen vorhandener Zers. des Fleisches führt Vf. folgende an: geringer Zusammenhang und Elastizität, lockeres Gefüge beim An-

schneiden, säuerlicher oder sonst übler Geruch, saurer, bitterer, ranziger Geschmack, schmierige, altem Käse ähnliche Beschaffenheit des Inneren, grünlich oder schmutzig gelblich gefärbte Fettstückchen und grünlich gefärbt erscheinendes Bindegewebe zwischen den Muskeln. Zu der Verderbnis der Würste trägt namentlich bei, dafs man die frischen Würste zum Zwecke des Dürrwerdenlassens in ungeeigneten Verkaufsräumen aufbewahrt, wodurch sie mit Schimmelpilzen überzogen werden, die zunächst die Aufsenseite schmierig machen, bald aber auch ins Innere eindringen. Die Zers. greift um so schneller um sich, je mehr W. die Würste enthalten, und findet sich zumal bei mit Mehl oder Stärke versetzten Würsten, bei denen der Zusatz die mangelnde Bindekraft ersetzen soll. Seitens der Fleischer wird häufig ein Mehlzusatz als unvermeidlich hingestellt, da die Wurst sonst „zu steif und kurz" werde. Vf. zeigt, dafs dies nur bei Wurst von abgemattetem Vieh in heifser Sommerzeit vorkommen könne. (ZNH. **7**. 35—37. Wien.) HEFELMANN.

E. Kemmerich, *Über Glykogengehalt des südamerikanischen Fleischextraktes.* Das Fleischextrakt, wie es heute in den Laplata-Staaten hergestellt wird, bietet ein bequemes Rohmaterial für die Darst. der N-haltigen Fleischbasen, welche zum Teil wichtigen medizinischen Stoffen, z. B. dem Theobromin, sehr nahe stehen. Aus 1 kg bei 90—100° C. getrocknetem KEMMERICH'schen Fleischextrakt erhielt Vf. 233 g Barytwasserniederschlag, 135 g Nd. mit neutralem Bleiacetat u. 167 g mit basischem Bleiacetat. Wird der aus Phosphaten bestehende Baryt-Nd. mit verd. H_2SO_4 behandelt, so enthält die Lsg. Glykogen. Um dieses rein zu gewinnen, behandelt man den Barytniederschlag direkt mit 2%iger Kalilauge in der Wärme. Die alkal. Lsg. enthält keine Eiweifskörper; fällt man sie mit 2 Vol. A., l. den käsigen Nd. und fällt wieder mit A., so erhält man ein Glykogen mit nur wenig Aschegehalt. Der Barytniederschlag lieferte 2,85% Ausbeute, so dafs das Fleischextrakt 6,663 g pro Kilogramm enthält. Ein Teil des Glykogens befindet sich aber in den Bleiniederschlägen, denn eine Bestimmung desselben im Fleischextrakt giebt etwa doppelt so hohe Werte. Man l. das Extrakt (50 g) in W. (200 g) auf, setzt A. (350 ccm) zu, behandelt den Nd. nach dem Absitzen mit 2%iger KHO-Lsg., übersättigt mit HCl u. Quecksilberjodidjodkalium, um Eiweifskörper zu entfernen, u. fällt das Filtrat schliefslich wieder mit A. Nach Bestimmung des Aschengehaltes berechnet man aus dem Gewicht des Nd. das reine Glykogen. Vf. erhielt 5—6 g Glykogen aus 1 kg KEMMERICH'schen u. LIEBIG'schen Fleischextrakte.

Das Vorkommen des Glykogens im Fleischextrakte spricht dafür, dafs das Fleisch im frischen Zustande verarbeitet worden war. Während die Handbücher die Ggw. von Kohlehydraten im Fleischextrakt leugnen, hat PFLÜGER dem Vf. die persönliche Mitteilung von dem Vorhandensein des Glykogens ebenfalls gemacht. Auch frisch bereitete Fleischbrühen enthalten Glykogen, so dafs also diese Nahrungsmittel für die Ernährung einen ganz anderen Wert gewinnen, als sie bisher hatten. Das KEMMERICH'sche Pepton enthält kein Glykogen; dasselbe wird mittels Dampf in erhitzten Röhren hergestellt, wobei das Glykogen sich zersetzt. Über die Unters. der Bleiniederschläge wird Vf. später berichten. (Cm. **31**. 209—13. 25/3. Landw. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

E. Leuch, *Berechnung von stattgefundener Abrahmung und Wasserzusatz zur Milch.* Vf. hält die bisher angegebenen Formeln zur Berechnung der Milchanalyse für falsch u. giebt eigene Formeln für diesen Zweck an; so soll s(D) berechnet werden aus der Formel T minus $\left[\frac{(G\ \text{Fett})}{0{,}93} + \frac{(T-\text{Fett})}{1{,}5847}\right]$, worin T die Trockensubstanz in Grammen ist. Er hat nun für jede D. den Fettverlust in Prozenten ausgerechnet u. in einer Tabelle zusammengestellt. (MZ. **22**. 172—76. 18/3. Bern.) PROSKAUER.

E. Kämmerer, Gregor Schmidt und **A. Löffler**, *Fälschungen in Österreich-Ungarn.* (Schluſs v. S. 622.) *Butter und Schweineschmalz.* Unter dem Namen *„Lactine“* wurde ein Gemisch von Naturbutter mit Kokosnuſsbutter verkauft, als Naturbutter häufig gewöhnliche Margarine. Schweineschmalz war verdorben und stark verunreinigt. Die konfiszierte Ware wurde durch die Behörde mit Terpentinöl denaturiert und dadurch für technische Zwecke verwertbar erhalten. Verzinkte Gefäſse für Butter und verzinkte Backtröge wurden beanstandet. Bezüglich des Verkehrs mit Kunstbutter in Wien wurden folgende Vorschläge gemacht. Angabe der Herkunft, besondere Genehmigung für die Herstellung der Kunstbutter, Verkauf unter Deklaration der Zus., spezielle Vorschriften über Form und Verpackung der Ware. — *Konservesalz*, das aus NaCl, $Na_2B_4O_7$ und KNO_3 bestand, wurde beanstandet. — *Knallbonbons*, die Knallquecksilber enthielten, wurden konfisziert. — *Apfelkuchen* enthielt beträchtliche Mengen ZnO; *Grahambrot* war infolge von Infektion durch Mikroorganismen verdorben. — *Eingemachte Essigfrüchte u. -gemüse* enthielten Spuren von Cu, Mandeln enthielten viel davon u. auſserdem Salicylsäure. In Spargelkonserven fand sich Sn (6 mg Sn in 50 ccm Fl.) vor. — *Fliegenpapier* enthielt As_2O_3, ebenso *Fliegentötungspulver*. — *Seife*, welche die Haut stark reizte, ergab 1,4% freies Na_2O. — *Lampenschirme* waren stark As-haltig. — Trompeten aus Zucker waren mit Eosin gefärbt u. enthielten im Inneren Metallteile. — *Zinnene Gefäſse* ergaben 34—85% Pb. — *Parfümierte Pillen* ergaben sich als ein Gemisch von Zucker u. K_2CrO_4. — *Faſshähne* enthielten 32,7—86% Pb. — *Küchenutensilien* enthielten 1,6—32,7% Pb, auch *Kautschukstopfen* waren Pb- und Zn-haltig. — Eine metallene *Milchkufe* hatte eine stark Pb-haltige Verzinnung. — Eine *Fleischnadel* (Spicknadel) bestand aus einer Legierung von Cu, Zn und Sb. — *Bierdeckel* enthielten 7—56% Pb. (RFa. **6**. 111—13. Wien. Städt. Labor.) HEFELMANN.

Murga, *Fälschungen in Spanien.* (Schluſs v. S. 622.) *Wein.* Die Weinverfälschung ist sehr verbreitet. Künstliche Färbung, Sprittung mit Kartoffel- und Cerealienspiritus, Absäuern der Weine mit $CaCO_3$, K_2CO_3, Klären mit Alaun sind Operationen, die sehr häufig ausgeführt werden; in Andalusien ist auſserdem das Gipsen der Weine allgemein üblich. Zum Färben benutzte man früher sehr viel Blauholz- u. Fernambucholzextrakt, Kochenille etc., während man heute unreine Teerfarbstoffe vorzieht. (RFa. **6**. 113—14. Sevilla. Histochem. Lab. Vfs.) HEFELM.

Van Hamel Roos, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* In Chicago fälscht man in groſsem Umfange Marken und Etiketten europäischer Waren, zumal von geistigen Getränken, um unter diesen Marken wertlose Kunstprodukte zu verkaufen. (RFa. **6**. 114—15. Amsterdam.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Frankreich.* Eine Händlerin, die Kunstbutter als Naturbutter verkauft hatte, wurde vom Gericht nur deshalb zu einer sehr niedrigen Strafe verurteilt, weil sie nachweisen konnte, daſs die Etikette der Butter für sie nicht augenfällig genug war, um eine Verwechslung auszuschlieſsen. Es wird daher gefordert, den Verkauf von Naturbutter und Kunstbutter nur auf völlig getrennten Stellen des Marktes und der Läden zuzulassen, damit der Schutz, den das französische Kunstbuttergesetz vom 14. März 1887 der Landwirtschaft gewähren soll, nicht illusorisch werde. (RFa. **6**. 115.) HEFELMANN.

Léandre, *Fälschung des Weizenmehls.* 1. *Zusatz von Leguminosen.* Mit Leguminosenmehl verfälschtes Weizenmehl liefert mehr Asche als reines; die Asche enthält drei basische Phosphate, reagiert alkal. und ist hygroskopisch. Beim Eintragen des Mehles in sd. W. läſst sich der charakteristische Leguminosengeruch wahrnehmen. Der weitere Nachweis ist auf mkr. Wege zu führen, wobei man sich am besten des Polarisationsmikroskopes bedient. Hat man ein solches nicht zur Hand, so bringt

man etwas Mehl auf den Objektträger und verteilt es in einer 12%ig. KOH-Lsg. Reines Weizenmehl giebt eine gummiartige, durchscheinende M., in der man keine Cellulose erkennen kann, verfälschtes Mehl läfst deutlich polyedrische u. nadelförmige Zellen unterscheiden. In Frankreich ist die Fälschung von Weizenmehl mit Mehl von Faba equina sehr verbreitet, da man der Meinung ist, dafs ein 2% Bohnenmehl enthaltendes Weizenmehl sich besser verbacke. Zum Nachweis von Wicken- oder Bohnenmehl verfährt man nach MARTENS wie folgt: Man verteilt das alkoh. Extrakt des verdächtigen Mehles in dünner Schicht in einer Porzellanschale, erhitzt auf 100° und setzt das Extrakt hintereinander 1—2 Minuten der Einw. von HNO_3 und konz. NH_3 aus. Bei Ggw. von Bohnen- oder Wickenmehl tritt eine feurige Rotfärbung auf. Ein anderes Verf. gründet sich auf den Nachweis des *Legumins*. Man entzieht dem zu untersuchenden Mehl den Kleber, fügt zum Waschwasser NH_3, das Legumin l., läfst die Stärke absitzen, filtriert und säuert das Filtrat mit sehr verd. H_2SO_4 an. Das Legumin wird gefällt und auf einem tarierten Filter gesammelt und gewogen. 0,90 g Legumin entsprechen 5% Leguminosenmehl. — Auch andere Leguminosen lassen sich nach vorstehenden Verff. nachweisen. Für den Nachweis von *Kastanienmehl* genügt die mkr. Prüfung. — *Leinkuchen*. Das Leinkorn enthält in der äufseren Schale ein Häutchen, das sich aus rektangulären Plättchen zus., welche häufig ziegelrot gefärbt sind. Diese lassen sich leicht erkennen, wenn man das verdächtige, gebeutelte Mehl auf dem Objektträger mit 12%ig. KOH vermischt. (Forts. folgt.) (RFa. **6**. 124—27. Paris.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Naupert und **W. Wense**, *Über einige bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in den Salzlagern von Westeregeln*. 1. *Schwefelsaure Kalimagnesia* mit $4H_2O$, $K_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$ (VAN DER HEIDE, S. 849). 2. *Magnesiumsulfoborit*, $3MgSO_4.2Mg_3B_4O_9.12H_2O$, anscheinend rhombisch, Härte etwa 4, D. 2,38—2,45. 3. *Cölestin*. 4. *Kieserit* findet sich in mehr als 5 mm langen Krystallen. (B. **26**. 873—75. 10/4. [30/3.].) WAGNER.

W. Luzi, *Graphit und Graphitit*. Den Graphit im bisherigen Sinne unterscheidet Vf. bekanntlich, je nachdem er die Salpetersäurereaktion zeigt, als Graphit, oder nicht zeigt, als Graphitit (vergl. **92**. I. 307). Daraus entstand die Frage, ob die Graphite und Graphitite wie gegen die Salpetersäurereaktion auch gegen andere Rkk. verschiedenes Verhalten zeigen. Vf. untersuchte daher, ob alle Graphitite ein anderes Oxydationsprodukt geben, als die Graphite. Es liefs sich am Graphit von drei verschiedenen, weit auseinander liegenden Fundorten (Ceylon, Norwegen, Canada) feststellen, dafs derselbe ein Oxydationsprodukt liefert, das vollkommen lichtdurchlässige, dünntafelförmige Krystalle mit Spaltungsrichtungen bildet, und dafs sich dieses Graphitoxyd beim Erhitzen unter Rücklassung einer ungeheuer aufgeblähten, lockigen, aus feinsten Fädchen bestehenden M. (Pyrographitoxyd) zers. Der Graphitit (aus dem Fichtelgebirge, Sibirien, Grönland) liefert dagegen, genau auf dieselbe Weise oxydiert, ein Oxydationsprodukt, das ein unregelmäfsiges Pulver ohne Krystallform und Spaltrisse bildet. Dieses Graphitoxyd zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines nicht im geringsten aufgeblähten, nicht aus feinsten Fäden bestehenden, staubigen Pulvers (Pyrographititoxyd). Es ist somit ein weiterer und sehr charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Graphitit festgestellt worden. (B. **26**. 890—95. 10/4.) SACHSSE.

J. Dupont und **H. Hansen**, *Ein dem Atacamit ähnliches Kupferoxybromid*. Vff. erhitzten im geschlossenen Rohre auf 200° Kupferoxyd mit einer Lsg. von Kupfer-

bromid. Das erhaltene Produkt bildet ein dunkelgrünes, aus Körnern bestehendes Krystallpulver von der Zus. eines Oxybromids (Cu 49,49%, Br 31,07%) das dem Atacamit entspricht. Ein besseres Resultat erhält man, wenn man eine neutrale, verd. Lsg. von Kupferbromid auf 225° erhitzt; die Lsg. wird dabei sauer, und es setzen sich in geringer Menge große, grüne Krystalle ab von derselben Zus. wie die obigen. D. 4,39. Wendet man bei diesen Vers. statt des Kupferbromids Kupferchlorid an, so erhält man Krystalle von Atacamit. Von den drei Mol. W., die der Atacamit oder das Oxybromid enthalten, gehen 2 Mol. bei 200°, das letzte Mol. bei 250° weg, die ersten beiden kann man als Krystallwasser ansehen, demnach kann man als Konstitutionsformeln für den Atacamit und das Oxybromid die folgenden annehmen:

$$Cu<\begin{matrix}Cl\\O\\OH\end{matrix}>Cu + H_2O \qquad\qquad Cu<\begin{matrix}Br\\O\\OH\end{matrix}>Cu + H_2O.$$

(BPar. [3.] **9**. 193—95.) SACHSSE.

G. F. Kunz, *Gemmen und Edelsteine der Ver. Staaten von Nord-Amerika, ihr Vorkommen, ihr Wert und ihre Geschichte.* Die zwar populäre, doch auch für den Fachmann viel Interessantes enthaltende Darst. bringt genaue Angaben über alle in dem letzten Jahrzent in Amerika aufgefundenen Edelsteine und Halbedelsteine nach ihrer Produktion, ihrem Vorkommen und auch Notizen über die berühmtesten amerikanischen Sammlungen. — *Diamanten* finden sich an 2 Stellen der U. St., einmal längs des Ostrandes der Appalachen, zweitens am Westrande der Sierra Nevada, hier wie dort in Trümmerablagerungen zusammen mit Gold, im Westen zusammen mit solchen von mesozoischem Alter, im Osten mit cambrischen u. archäischen Gesteinen. Weder nach Gewicht, noch nach Beschaffenheit repräsentieren die nordamerikanischen Diamanten erheblichen Wert, der größte, bei Manchester in Virginia 1855 gefundene Stein wog vor dem Schliff 23,75 Karat und hat, da er nicht ganz rein ist, nur einen Wert von 4—500 d. — *Sapphir, Rubin* (orientalischer Topas u. orientalischer Smaragd) kommen von Culsagee oder Franklin in Nord-Carolina und von Helena in Montana. Im ersten Gebiet ist das Muttergestein Dunit (Olivinfels mit Chromit) oder Serpentin, in welchem die Edelsteine entweder in Form hexagonaler Krystalle stecken oder als reinere Kerne inmitten größerer Massen gemeinen Korundes. Der größte bei Culsagee gefundene, teils blaß, teils rot gefärbte, teils stark trübe Krystall wog 141,5 kg, aus der gleichen Grube stammt auch ein smaragdgrüner Krystall von einer Größe: 100 × 50 × 35 mm. Bei Helena werden die Sapphire zusammen mit Gold und Granat im Alluvium gefunden. — *Spinell*, gelegentliche Funde ohne Bedeutung; *Türkis* bei Los Cerrillos, Neu-Mexiko, Columbus, Nevada und in Arizona auftretend, in schmalen, quarzitische Sandsteine durchtrümernde Adern, obwohl z. B. bei Columbus in befriedigender Reinheit, doch noch nicht viel verschliffen. — *Topas*, am reinsten in der Nähe des Sevier Lake, Utah, aber auch fast farblos bei Nathrop und Chalk Mountain, Colorado (in den Lithophysen der Rhyolithe) oder am Pikes Peak oder bei Florrissant (mit Amazonenstein). Colorado hat 2 Steine geliefert, die nach dem Schleifen noch 125 und 183 Karats hatten; auch im Osten finden sich Topase, so zu Stoncham, Maine, Nord-Chatam, New-Hampshire. — *Turmalin*, bekannt sind die prächtigen Krystalle von Paris und anderen Punkten von Maine in ihren blauen, grünen und rosenroten Farben. Die Fundorte dieses Staates haben für etwa 200 000 Mark Steine geliefert. — *Granat.* Berühmt sind die Pyropen von Neu-Mexiko, die von den Indianern in den Ant-Hills und Scorpion-Hills, meist abgerollt gefunden werden und wahrscheinlich aus Peridotit stammen; im künstlichen Lichte sind sie den Cap-Rubinen der afrikanischen Goldfelder überlegen; sonst werden von Granatvarietäten als Edelsteine noch verschliffen: Spessartine von Amelia Court House (Virginia), Pyrope von Nordost-Arizona, von Burke, Mc. Dowell und Alexander Cties

in Nord-Carolina, weiſse Granaten von Orford in Canada, Schorlomit vom Magnet Cove (Arkansas). — *Beryll.* Stony Point, Nord-Carolina enthält nesterweise, in einer gneiſsigen Verwitterungsschicht, schöne beiderseitig ausgebildete Krystalle von Smaragd, die als Edelsteine jedoch meist nicht rein genug sind; tiefgefärbte Berylle sind mit Spodumen und Albit, heller gefärbte nur mit ersterem Mineral vergesellschaftet. Die schönsten Krystalle stammen von Royalston, Mass., Portland, Conn. und Stoneham, Maine (Aquamarin von 133 Karat), goldgelbe, verschleifbare Berylle kommen von Albany (Maine), aus der Nähe von New-York und Litchfield Cty. (Conn.). — *Phenakit* von Pikes Peak, Color. und Bald Mt. N. H. — *Olivin* als Geschiebe aus Arizona und Neu-Mexiko, *Zirkon* in Krystallen in den Goldsanden von Nord-Carolina. — *Quarz.* Die schönsten und gröſsten Bergkrystalle (131 und 86 kg) stammen von Chesnut Hill, Nord-Carolina und von Alaska, bekannt auch der Pikes Peak durch seine Rauchtopase (gröſster Krystall von mehr als 4 Fuſs Länge).

Weite Verbreitung als Schmuckstein findet auch der aus Californien stammende sogenannte Goldquarz, d. h. der derbe mit kleinen Goldflittern durchwachsene Quarz, ferner der Chrysopras aus dem Serpentin der Nickelgrube bei Riddles, Oregon, Moosachate von Colorado, Montana Wyoming, andere verschleifbare Quarzvarietäten sind: Die Blutsteine von Chatham Cty., Georgia; die Jaspise der Diamond Hills, Rhode Island, vor allem aber die schönen verkieselten Hölzer, die in Colorado, Californien und Arizona groſse Verbreitung haben. — Selbstverständlich werden noch zahlreiche andere Mineralien, wie z. B. Krokydolith, Vesuvian, Epidot, Lapis lazuli, Malachit, Kupferlasur, Serpentin gelegentlich verschliffen, jedoch ohne eine groſse kommerzielle Bedeutung zu gewinnen. New-York 1890, 336 Seiten mit vielen, zum Teil kolorierten Abb. (MJa. 1892. 497—501. Ref. BAYLEY.) SAUER.

C. V. Boys, *Quarz als Isolator.* Vf. stellte fest, daſs Stäbchen aus geschmolzenem Quarz in trockener und feuchter Luft besser die Elektrizität isolierten als Stäbchen von gewöhnlichem oder selbst Bleiglas, wobei bemerkenswert, daſs dies Vermögen des Quarz durch Feuchtigkeit kaum beeinträchtigt wird, auch nicht durch Benetzen mit Ammoniaklsg. (PMg. [5.] **28**. 14—17; MJa. 1892. 502—3. Ref. POCKELS.) SAUER.

A. G. Nathorst, *Betrachtungen über das angebliche Vorkommen von Resten von Organismen im Grundgebirge.* Das Vorkommen von Graphit, Anthracit, Bitumen und weit ausgedehnten Kalkbänken genügt, um die Existenz archäischer Organismen darzuthun. Diese Antwort giebt M. NEUMAYR in seiner Erdgeschichte auf die Frage, ob Organismen schon während der archäischen Periode gelebt haben. Zu einem ähnlichen Resultate gelangte ROSENBUSCH anläſslich seiner Erörterungen über Entstehung und Bildung des Grundgebirges. Beider Anschauung glaubt der Vf. entgegentreten zu sollen, ohne allerdings die Möglichkeit organischen Lebens in der archäischen Zeit absolut verneinen zu wollen. Wenn man von schwedischen Verhältnissen ausgeht, so kommen da die ältesten, sicheren, organischen Reste in dem sogenannten Eophytonsandstein bei Lugnås in Westgothland vor; wir kennen von hier ein Brachiopod, Abdrücke von Medusen und Fährten - Abdrücke von Würmern u. Crustaceen. Dieser Lugnåssandstein ist cambrisch, aber noch relativ jung im Verhältnis zum Grundgebirge. Trotzdem ist die Fauna recht spärlich. Pflanzenreste finden sich hier nicht, obwohl es nicht unwahrscheinlich ist, daſs in diesen zum Teil littoralen Komplexen Algen eingeschlossen gewesen sind, die sich aber nicht erhalten haben. Nun müssen wir noch drei Etagen tiefer hinabsteigen, ehe wir im südlichen Schweden zum Grundgebirge gelangen, durch die sogenannte Wisingsöformation von einer Mächtigkeit von 2—300 m, welche mit Lagen von bituminösem Kalk sehr wohl geeignet wäre, organische Überreste zu erhalten, nichts destoweniger trifft man lediglich estheriähnliche Überreste; darunter folgt die Almesåkraformation von roten und weiſsen Sandsteinen und Konglomeraten, auch gelegentlichen Kalklagern, aber ohne Überreste,

endlich die 1900 m mächtige Dalformation mit Quarziten, Thonschiefern, Sandsteinen auch Kalkthonschiefern, aber gleichfalls ohne jegliche Andeutung von Organismen selbst nicht in Form von Kriechspuren.

Da Organismen keinerlei Reste ihrer ehemaligen Existenz in diesen mächtigen für Erhaltung solcher, zum Teil sehr wohl geeigneten, alt cambrischen Ablagerungen hinterlassen haben, so würde es doch sonderbar sein, meint der Vf., wenn Fossilreste in noch älterem Grundgebirge vorkämen. Das Vorhandensein von Kalklagen im Grundgebirge entbehre der Beweiskraft für das ehemalige Vorkommen von Organismen, denn selbst wenn die die Kalkausscheidung vermittelnden Organismen im Meer fehlten, so müfste sich zeitweise und unter besonders lokalen günstigen Bedingungen ein rein chemischer Kalkabsatz bilden können. Ferner beweise die Verbreitung von Graphit u. sonstigen kohligen Substanzen nichts für jene Auffassung, da, wie bekannt, auch die Meteoriten die gleichen Bestandteile, zum Teil recht reichlich enthalten. Und so kommt Vf. schliefslich zu dem Resultate, dafs die Fossilfreiheit nicht als ein zufälliges, sondern als ein wesentliches Attribut des Grundgebirges aufzufassen sei. (MJa. 1892. I. 169—77.) SAUER.

E. Artini, *Mineralogische Zusammensetzung des Flufssandes des Tessins.* Proben des Sandes wurden an mehreren Stellen des Flusses nach seinem Austritt aus dem Glacial am Südende des Comer Sees entnommen und mit Hilfe spez. schwerer Fl. sowie des Elektromagnetes getrennt. Folgende bestimmbare Bestandteile wurden nachgewiesen: Gold, als Waschgold bekannt, von den ein Arbeiter aus gewissen Bänken täglich 3 g und mehr erwaschen kann. Häufiger sind: Ilmenit, zum Teil mit Krystallflächen, Magnetit, Rutil, Quarz (ca. 95% des Sandes ausmachend), Feldspäte, Amphibol (als gemeiner, basaltischer und als Tremolit), Granat, Zirkon zum Teil in Krystallen), Epidot, Glimmer, Sillimannit, Cyanit, Staurolith, Serpentin, Apatit, spärlich, zum Teil selten: Pyrit, Limonit (faserige Fragmente), Hypersthen, Diallag, Augit, Turmalin, Andalusit, Titanit, Chlorit. Calcit fehlt ganz.

Aus dieser Zus. schliefst der Vf., dafs ein grofser Teil des Moränenmaterials des Tessingletschers der piemontesischen Seite des Flufsgebietes, das Gold aber aus dem Ossola, speziell dem Anzascathale stamme, danach hätte auch der Ossolagletscher Aufbereitungsmaterial im gröfseren Mafsstabe geliefert. (G. min. crist. petr. **2**. 1–3 1891; MJa. 1892. 515—17. Ref. BAUER.) SAUER.

G. Mercalli, *Über einige ältere und jüngere Laven des Stromboli.* Bei seinem Besuche der Insel Ende 1888 und Anfang 1889 stellte Vf. den Erguſs von Lavaströmen fest, während man den recenten Vulkan bisher nur als Produzenten von Massen kannte. — Das untersuchte Material ist wie folgt zu bezeichnen: Flüssige Lava vom 4. März 1889, schwarz, blasig, doleritartiger Feldspat (Labrador-basis) mit reichlich Olivin. — 2. Recente Lava von Sciarezza, ebenfalls doleritisch, arm an Glasbasis, sonst wie vorige, in Bänken zwischen Schlacken und vulkanischen Sanden. — 3. Andesitlava vom Fils del cane, bankweise von Schlackenschichten durchsetzt, feldspatreich, olivinarm. — 4. Olivinführende Andesitlava in Klippen im Osten der Sciarezza, lichtgraues, feldspatreiches, porphyrische Einsprenglinge von Plagioklas, Augit und Olivin führendes Gestein. — Im inneren und höheren Teile der Insel gewinnen trachytisch aussehende, olivinfreie Andesite grofse Verbreitung. (Gi. min. cryst. petr. **2**. 165—76; MJa. 517—19. Ref. BAUER.) SAUER.

Watson Smith und **J. C. Chorley**, *Zusammensetzung des petroleumartigen Bitumens von japanischer Kohle.* Die Kohle von Miike enthält nach früheren Unters. der Vff. (**92**. I. 310; **92**. II. 605) etwa 10% durch Benzin ausziehbare bituminöse Substanz. Dieselbe stimmt im Geruch, Fluoreszenz und Zus. mit dem Rohpetroleum überein. Bei der fraktionierten Dest. des Extraktes aus 5 kg Kohle wurden erhalten

	° C	g	Prozente	D.
I	100—150	15,0	6,0	A. 0,858
II	100—200	7,5	3,0	
III	100—240	3,0	1,2	B. 0,910
IV	100—280	9,0	3,6	
V	100—300	9,5	3,8	
VI	300 u. darüber	14,5	5,8	C. 0,978
VII	300 u. darüber	22,5	9,0	
VIII	300 u. darüber	40,0	16,0	
IX	300 u. darüber	10,0	4,0	
		131,0		

Das zurückbleibende Pech wog 119 g.

A, B und C wurden nach der Methode von HELBING und PASSMORE (**92**. II. 640) auf Phenole und Basen untersucht. A. enthält nur Spuren Phenole, B. etwas mehr, C 1 g. *Stickstoffhaltige Basen* fanden sich in C in geringer Menge; dieselben hatten einen charakteristischen Geruch nach Pyridin und Chinolin. Aromatische KW-stoffe fanden sich in der Fraktion vom K. 150°; dieselben gaben ein nach Nitrotoluol riechendes Nitroprodukt und absorbierten Brom ohne Bildung von HBr.

Das Vorkommen stickstoffhaltiger Basen in dem Bitumen einer Kohle zeigt, daſs die Anwesenheit dieser Körper im Petroleum für den tierischen Ursprung desselben nicht beweisend ist. Die Kohle von Miike ist ein Lignit; sie unterscheidet sich von den älteren wirklichen Kohlen dadurch, daſs in ihr noch die KW-stoffe enthalten sind, die durch die langdauernde Wirkung von Wärme und Druck aus den älteren Kohlen abdestilliert worden sind. (JSI. **12**. 221—22. London. Section. [6/3.].) BODL.

Technische Chemie.

A. Grittner, *Zerstörung der Lokomotivfeuerbüchsen.* Seit 1884 hat die ungar. Staatsbahn versuchsweise eine oberungarische *Lignitkohle* angewendet, die sich im Betriebe billiger stellte als die normalen Braunkohlen von Salgótarjan. Bald indes zeigte sich, daſs die Börtel der Siederohre in kurzer Zeit verbrannt wurden, u. auſserdem traten pockennarbige Korrosionen an den kupfernen Feuerbüchsen auf. Die Lignitkohle zeigte zu verschiedenen Zeiten folgende S-Gehalte:

$$4{,}44—3{,}57—3{,}72—4{,}15—4{,}65\%,$$

d. h. im Mittel 4,12%, davon verbrennlich 3,60%. Der S-Gehalt ist sehr hoch, wenn man erwägt, daſs bei der Lokomotivfeuerung mit der Lignitkohle nur eine 3,5-, höchstens 3,7-fache Verdampfung erzielt wird. — Der verbrannte Teil der kupfernen Feuerbüchsen enthielt: CuO, SO_3, CaO, MgO, CuS, Cu_2S, Org. u. W. Im wasserlösl. Teil wurden ermittelt:

$CuSO_4$	27,72	—6,92—	19,08—	28,11%
H_2SO_4	0,29	—0,20—	0,19—	0,47%.

Im säurelöslichen Teil fanden sich:

Cu_2S	15,09	—41,17—	46,38—	15,56%
CuS	4,04	— 1,96—	0,95—	3,44%.

Die derart verbrannten Feuerbüchsen hielten nur $2^1/_2$—3 Jahre. Der verbrennliche S der Lignitkohle bildet also mit dem Cu der Feuerbüchsen teils Sulfate, teils Sulfide.

Steinkohlen aus der Liasformation von Pécs enthielten im Mittel 2,83% verbrennlichen S. Die mit dieser Kohle geheizten Feuerbüchsen zeigen keine augenfälligen Veränderungen, sondern nur infolge von Undichtigkeiten werden die Cu-Platten korrodiert. Material von defekten Siederohrringen ergab im wasserlösl. Teil:

$CuSO_4$-Prozente 0,42—1,76—19,79
H_2SO_4-Prozente 0,21— — — 2,45,

im säurelöslichen Teile:

Cu_2S-Prozente 8,76—37,72—12,98
CuO-Prozente 4,35— 0,42— 3,59.

Während der verbrannte Teil der Feuerbüchsen bei Heizung mit Lignitkohle eisenfrei war, enthielt derselbe bei Steinkohlenfeuerung ca. 3% Fe_2O_3. In beiden Kohlen fanden sich 2,38, bezw. 2,64% Pyrit-S vor; es ist also darin das unterschiedliche Verhalten nicht zu suchen. Weiterhin enthalten die bei der Steinkohlenfeuerung erhaltenen Proben auch CuO, das bei denen der Lignitkohlenfeuerung fehlt. — Da von der Lignitkohle, um denselben kalorischen Effekt zu erzielen, 50% mehr verbrannt werden müssen als von der Steinkohle, so stellt sich bei gleicher Wärmewirkung das Verhältnis der schädlichen S-Mengen zu: 2,83 : 5,40. Der S-Gehalt wirkt bei den Steinkohlen nur dann sichtbar korrodierend, wenn die Kohle sehr feucht ist, gut getrocknete Kohle ist unschädlich. Lignitkohle bleibt nach den bisherigen Erfahrungen unverwendbar für Lokomotiven. (ZAng. 1893. 193—96. Budapest. Lab. d. ungar. St.-E.-B.) HEFELMANN.

Oskar Guttmann, *Die Fabrikation der Salpetersäure.* In der mit zahlreichen Zeichnungen versehenen Abhandlung giebt der Vf. einen Überblick über die früher und jetzt üblichen Fabrikationsmethoden der Salpetersäure. Von eignen Neuerungen empfiehlt der Vf. eine Konstruktion der Retorten aus drei getrennten Stücken aus Gufseisen, einem halbkugeligen Boden mit Abflufsrohr für das Natriumdisulfat, einen oberen Ring und einen Deckel. Wichtiger sind die in den Kondensationsvorrichtungen angebrachten Neuerungen. Hierbei kommt es darauf an, dafs die Abkühlung der Dämpfe möglichst rasch erfolgt, und dafs die kondensierte Fl. mit den Dämpfen nur kurze Zeit in Berührung ist, damit Chlor, Schwefelsäure und niedere Stickoxyde nur in geringer Menge aufgelöst werden. Um dies zu ermöglichen, sind in ein horizontales Thonrohr vertikale Thonröhren eingesetzt. Je zwei von diesen sind oben durch ein gebogenes Rohr verbunden, unten befindet sich in dem horizontalen Rohr zwischen jedem Paar der vertikalen Röhren eine Scheidewand. Die kondensierte Säure sammelt sich im horizontalen Rohr und fliefst kontinuierlich ab. Am Boden des Rohres sind dünne Verbindungsstücke an den Stellen angebracht, wo sich die Scheidewände befinden, so dafs die Röhre von einer Kammer in die andere fliefsen kann. Die vertikalen Röhren werden durch W. gekühlt, und es gelingt dadurch, unter Anwendung von nur 5 Röhren 97—98% der theoretischen Ausbeute in Form einer Säure mit 96% HNO_3 und nur 1% Untersalpetersäure zu erhalten. Der Rest der Salpetersäure wird in einem Plattenturm, wie er von LUNGE und ROHRMANN empfohlen worden ist, kondensiert.

Die Verwandlung des gröfsten Teiles der salpetrigen und Untersalpetersäure in HNO_3 gelingt nur dadurch, dafs in die Retorte ein aus Thon konstruierter Injektor eingebaut ist, durch welchen komprimierte Luft in die Retorte geblasen wird. Indem der Luftsauerstoff auf die niederen Oxyde des Stickstoffes einwirkt, ehe kondensiertes W. zugegen ist, wird einfache Oxydation zu Salpetersäure ohne Bildung von Stickoxyden bewirkt. Ferner verursacht der Luftstrom eine Druckverminderung in der Retorte u. erniedrigt dadurch die Destillationstemperatur. Endlich befördert die Ausdehnung der komprimierten Luft die Abkühlung, und die Luft reifst die Verunreinigungen der Dämpfe, namentlich Chlor und Schwefelsäure schnell durch die

Kühlvorrichtung, so dafs sich nichts davon in der fl. Säure l. Der Vf. hätte die guten Erfolge seines Verfs. nicht erreichen können, wenn ihm nicht die ausgezeichneten Thonfabrikate von ROHRMANN zur Verfügung gestanden hätten. (JSI. **12**. 203—16. London. Section. [6/2.*].) BODLÄNDER.

T. W. Hogg, *Über den Einfluſs von Aluminium auf die Kohle in Eisenkohlelegierungen und über das spezifische Gewicht von reinem Ferroaluminium.* Beim Schmelzen von schwedischem Gufseisen, in welchem der Kohlenstoff fast ausschliefslich als Graphit vorhanden war, mit Aluminium wurde eine Legierung erhalten, die 11,30% Al, 0,51% Si, 3,14% gebundenen u. nur Spuren von graphitischem Kohlenstoff enthielt. Eine aus Stahl und Aluminium hergestellte Legierung mit 18% Al nahm auch nach wiederholter Kohlung nicht mehr als 3% C auf, wovon 2,8% gebunden, 0,2% graphitisch waren. Ein Ferromangan mit 18% Mn würde doppelt soviel, Ferrosilicium kaum $^1/_4$ soviel Kohle aufnehmen. Von folgenden 2 Legierungen wurde D. bestimmt.

	Fe	Mn	C	Si	S	P	Al	D.
1.	89,90	Spur	0,11	0,065	0,010	0,037	9,62	6,99
2.	79,86	Spur	0,07	0,04	Spur	0,03	20,00	6,31

Die berechneten Dichten sind, wenn D. von Al 2,6—2,7, von Fe 7,80—7,88 angenommen wird, 6,54—6,65, resp. 5,59—5,69. Es findet also eine Kontraktion beim Legieren von Aluminium mit Eisen statt. (JSI. **12**. 239—40. Newcastle. Section. [9/3.*].) BODLÄNDER.

Neue galvanische Bäder. Um ein *Messingbad* zu liefern, welches einfach zu bereiten ist und gleich nach der Bereitung für alle Bedarfsfälle verläfslich funktioniert, hat die Firma WILHELM PFANHAUSER in Wien Verss. gemacht. Das beste Resultat liefert folgendes, sehr leicht darzustellendes Vermessingungsbad für alle Metalle:

1 l Wasser,
40 g Cyankupferkalium,
40 g Cyanzinkkalium,
2 g Cyankalium rein 100%,
2 g Salmiak, krystall.,
10 g Ammonsoda,

lauwarm zu lösen, so lange umrühren, bis alle Salze gelöst sind.

Die Bereitung dieser Lsg. ist sehr einfach, von jedem Laien leicht auszuführen. Das Messingbad ist sofort nach der Bereitung zum Gebrauch fertig u. braucht nicht, wie bisher üblich und meist notwendig war, abgekocht oder vom Strom durchgearbeitet zu werden. Temperatur des Bades: 20—25° C., erforderliche Stromspannung: für Zink = $2^1/_2$ V., für Eisen = 3 V., für Ketten = $3—3^1/_2$ V., für kleine Massenartikel = 4 V., Stromdichte: 0,5 A.

Aus der Zus. dies Bades ist ersichtlich, dafs dessen Metallgehalt ein sehr hoher ist: 40 g Cyankupferkalium = 12 g Kupfer, 40 g Cyanzinkkalium = 10 g Zink; somit enthält diese Lsg. 22 g Messing im Liter, während die bisher verwendeten Messingbäder nie mehr als 7 bis allerhöchstens 10 g Metall im Liter enthielten. Der Preis dieses neuen Messingbades stellt sich allerdings dem dreifachen Metallgehalt entsprechend höher, wird aber durch die verläfslich guten Leistungen desselben glänzend gerechtfertigt.

Ein metallreiches Verkupferungsbad erhält man aus:

1 l Wasser,
80 g Cyankupferkalium,
2 g Cyankalium rein 100%,
2 g Salmiak, krystall.,
10 g Ammonsoda,

lauwarm zu lösen, so lange umrühren, bis alle Salze gelöst sind.

Temperatur des Bades: 20—25° C., erforderliche Stromspannung = 3 V., Stromdichte: 0,5 A.

Das *Verzinnungsbad* enthält im Liter 20 g Chlorzinn = 13,66 g Zinnmetall; es ist noch vorteilhafter, dasselbe mit dem doppelten Zinngehalt anzusetzen, die Zus. also wie folgt zu ändern: 10 l W., 400 g (anstatt 200) Chlorzinn geschmolzen, 500 g Ätznatron, 100 g Cyankalium 100%.

In dieser Zus. enthält das Bad 27,32 g Zinnmetall im Liter und liefert bei $3^1/_2$ V. (0,1 A. S. D.) per Stunde 0,31 g Zinnniederschlag; das ist schon eine praktisch ganz befriedigende Leistung. Eine Lsg. von 40 g Zinnchloridammon in 1 l W. liefert ein noch günstigeres Resultat, nämlich bei nur $1^1/_2$ V. (0,3 A. S. D.) per Stunde 0,723 g Zinnniederschlag, also mehr als das Doppelte der obigen Lsg. trotz der geringen Stromspannung. (Elektrotechniker 1893; DCh. **8**. 131.) ARENDT.

J. Carter Bell, *Über die Reinigung von käuflichem Alkohol.* Die Ggw. von Aldehyd und Aceton im käuflichen A. bewirkt, daſs sich die alkoh. Lsgg. von Alkalien schnell dunkel färben. Die Reinigung des A. durch Dest. für sich, nach Zusatz von Kalilauge, nach Ausschüttlung mit Mineralölen oder nach Behandlung mit Chromsäure verhinderte die Dunkelfärbung der Lsgg. von Alkalien in dem Destillat nur wenig. Dagegen wurde ein A. erhalten, der von den die Dunkelfärbung bedingenden Substanzen frei ist, als A. mit Ätzalkalien und einem Überschuſs eines verseifbaren Fettes behandelt und destilliert wurde. Am besten l. man 25 g festes Ätzkali in 500 ccm eines 85—90%igen A., giebt zu der Lsg. etwa 250 g geschmolzenes Schweinefett oder verseifbares Öl, kocht 10 Minuten unter Schütteln am Rückfluſskühler u. destilliert. Das Destillat bleibt, mit Ätzkali versetzt, farblos. Wendet man einen zu kleinen Überschuſs von Fett an, so tritt bei der Destillation leicht Schäumen ein. (JSI. **12**. 236. Manchester. Section. [3/3.*].) BODLÄNDER.

B. Fischer, *Zur Untersuchung und Beurteilung der Süſsweine.* Vorliegende Arbeit beschränkt sich im wesentlichen auf die ungarischen Süſsweine und enthält nichts neues. Als Beurteilungsmerkmale werden die von E. LIST 1887 aufgestellten Normen empfohlen. (PZtg. **37**. 211—13. Breslau.) HEFELMANN.

Justus Chr. Holm, *Biologische und zymotechnische Analyse von Brauwässern.* Vfs. Arbeit ist eine Fortsetzung der Unterss. von HANSEN über die Methode, die bei der biologischen Analyse der Brauwässer eingehalten werden muſs. Derselbe fordert bekanntlich, daſs die zu diesem Zwecke früher allgemein befolgte Methode von KOCH (Gelatineverfahren) verlassen werden müsse, da vom zymotechnischen Standpunkte aus ganz andere Fragen gestellt werden müssen, als vom hygienischen Standpunkte aus. Als Nährstoffsubstrat will HANSEN Bier oder Würze verwendet haben. Vf. hat nun festgestellt, innerhalb welcher Zeit die angesteckten Fläschchen eine dem bloſsen Auge erkennbare Vegetation enthalten. Er ist zu dem Resultate gekommen, daſs, wenn auch eine solche Vegetation schon nach dem 7. Tage sich zeigen kann, es in der Mehrzahl der Fälle nichts weniger als sicher ist, daſs die Entwicklung der Vegetation zu dieser Zeit beendigt ist, und daſs schon nach Ablauf von 7 Tagen die Analysen, soweit es die Praxis betrifft, als beendigt anzusehen sind. Nach den Beobachtungen des Vfs. kann man sich auf die Anwendung von Würze beschränken, weil alle Organismen, die im Biere fortkommen, auch in jener Nährlösung vegetieren können. Wendet man bei diesen Unterss. das Gelatineverfahren von KOCH an, so erhält man irrige Resultate, will man dagegen die Güte eines Filters prüfen, so ist das Gelatineverfahren vorzüglich.

Im zweiten Abschnitte seiner Abhandlung giebt Vf. seine Analysen und die erhaltenen Resultate an. Er zeigt, daſs die Schimmelpilze am häufigsten in der Würze und im Biere sich vermehren, und daſs sie auch im allgemeinen der Zahl nach in den Vegetationen einer jeden Versuchsreihe überwiegend sind. Die Bakterien wurden

nach den Schimmelpilzen am häufigsten beobachtet, sobald Würze als Versuchsflüssigkeit gewählt wurde, während sie im Biere sich selten vermehrten. Die Häufigkeit der Bakterienbildung blieb in jeder Versuchsreihe im allgemeinen hinter derjenigen der Schimmelpilze zurück. Am seltensten erschienen hefenähnliche Zellen, und die Anzahl der Vegetationen, in denen sie beobachtet wurde, war ebenfalls die geringste im Vergleich mit der Häufigkeit, mit welcher die anderen Organismen sich zeigten.

Die Anzahl der in Würze und Bier zur Entwicklung gelangten Mikroorganismen blieb sich bei demselben W. in den verschiedenen Jahreszeiten nicht gleich. Eine regelmäfsige Beziehung zwischen den Jahreszeiten und dem Steigen oder Fallen der fraglichen Arten wurde nicht gefunden. Die Verschiedenheit in der Menge der atmosphärischen Ndd., der Zufluſs von W. aus den oberen Schichten, die Berührung mit der atmosphärischen Luft sind neben dem schlechten Zustande der Brunnen, Leitungen und Behälter die Faktoren, die das Schwanken in der Zahl der Vegetationen bewirken. Bezüglich der Gesamtzahl der Keime (Bakterien, Torula- und Schimmelpilzarten) zeigten sich beständige Schwankungen, so daſs es unmöglich war, festzustellen, zu welchen Zeiten die Vermehrung am stärksten und am geringsten ist. Die Anzahl der Bakterien blieb während des ganzen Jahres nahezu unverändert, während die Schimmelpilze im Juli, August u. September ein Maximum u. während der Wintermonate Oktober bis Dezember ein Minimum zeigten. Bei den hefeähnlichen Zellen hat Vf. in allen Jahreszeiten einen Wechsel in der Anzahl der Vegetationen gesehen.

Der Platz, wo die Wasserbehälter aufgestellt werden, ist durchaus nicht gleichgültig, wie Vf. an dem W. der gröſseren Brauerei in Alt-Carlsberg zeigt, deren Behälter in der Nähe der Gersten- und Malzmagazine aufgestellt waren. In diesem W. war eine weit gröſsere Anzahl vermehrungsfähiger Keime vorhanden, als in dem W. aus den Behältern des Laboratoriums und der kleineren Brauerei. Schlieſslich hat Vf. noch Verss. angestellt, ob die Filtration des W. mit Kohlenfiltern zum Ziele führen könne. Es hat sich jedesmal ergeben, daſs das filtrierte W. eine weit stärkere Vermehrung sowohl in der Würze und im Biere, als auch in der Gelatine zeigte, als dasselbe W., wenn es vorher nicht filtriert worden war. (ZBr. **16**. 78—80. 3/3. 87—88. 10/3. 96—98. 17/3. 113—17. 31/3.) SACHSSE.

L. Liechti und **J. J. Hummel**, *Über das Beizen von Wolle mit Chrom. Teil I.* Beim Beizen von Wolle mit Kaliumdichromat erfolgt die Rk.:

$$3K_2Cr_2O_7 + 3H_2O = 2(Cr_2O_3.CrO_3) + 6KHO + 3O_2.$$

Die Reduktion der Chromsäure erfolgt durch die Wollfaser selbst. Wenn man die mit Dichromat gebeizte Wolle mit Alizarin färbt, so wird die Nuance um so lebhafter, je mehr Kaliumdichromat angewandt worden war. Die stärkste Färbung wird bei Anwendung von 20 Teilen Dichromat auf 100 Teile Wolle erreicht. Es findet die Bildung eines Farblackes nach der Gleichung statt:

$$K_2Cr_2O_7 + 3C_{14}H_8O_4 = Cr_2(C_{14}H_6O_4)_3 + 2KHO + 2H_2O + 3O.$$

Zahlreiche Verss. haben die Vff. über die Wirkung von Chromsäure, resp. von Kaliumdichromat und H_2SO_4 auf Wolle angestellt. Zur Aufstellung bestimmter Annahmen über die Vorgänge beim Beizen mit Chromsäure haben dieselben bisher nicht geführt. (JSI. **12**. 240—48. Yorkshire. Section. [6/3.*].) BODLÄNDER.

Siegfried Litthauer, *Über substantive Baumwollfarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon.* Während m-substituierte Benzidine im allgemeinen keine substantiven Disazofarbstoffe liefern, scheint dies der Fall, wenn die substituierenden Gruppen einen Ring bilden, wie beim Benzidinsulfon, Diamidodiphenylenoxyd und Diamidocarbazol. Ebenso ist es beim m-Diamidophenanthrenchinon. Zur Probefärbung

wurden wasserlösliche, durch Kuppelung mit α-Naphtylamin- und β-Naphtolsulfosäuren gewonnenen Farbstoffe verwendet, analysiert wurden folgende wasserunlösliche Verbb. Phenanthrenchinondisazoresorcin, $(C_6H_3[OH]_2.N:N.C_6H_3.CO)_2$, dunkelgrünes Pulver; Phenanthrenchinondisazo-β-naphtol, $C_{34}H_{20}N_4O_4$, grünes Pulver; Phenanthrendisazo-α-naphtol, $C_{34}H_{20}O_4N_4$, grünes Pulver; Phenanthrendisazo-βnaphtylamin, blaurotes Pulver. (B. **26**. 848—51. 10/4. [30/3.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) WAGNER.

L. Storch, *Über die Bildung von Hydrochinondisulfosäure im alten Hydrochinonentwickler*. Hydrochinonentwickler werden gewöhnlich aus 5 g Hydrochinon, 25 g neutralem Natriumsulfit u. 300 ccm W. dargestellt. Läfst man diese in völlig gefüllten Flaschen längere Zeit stehen, so nehmen sie gelbe Farbe und blaue Fluoreszenz an, reagieren gegen Phenolphtaleïn stark alkal. und werden durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. Durch Aussalzen der eingeengten Lsg., Lösen in W. und Fällen mit A. wurde aus dem Entwickler das Natronsalz einer *Hydrochinondisulfosäure* gefällt; ob diese die α- oder β-Säure ist, konnte noch nicht festgestellt werden. Die Bildung des Salzes geschieht vermutlich nach dem Schema:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2Na_2SO_3 = C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2 + 2NaOH.$$

Die Rk. in kürzerer Zeit herbeizuführen, ist bisher nicht gelungen. (BÖF. **15**. 8—9. Prag. Lab. d. techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Ferdinand Hurter, *Kokstürme und ähnliche Apparate*. In früheren Arbeiten hat der Vf. den Nutzeffekt von Anlagen zur Absorption von Gasen durch Fll. für den Fall berechnet, dafs das Gas in Blasen durch die Fl. streicht. Man hat vielfach der Anwendung eines *Flüssigkeitssprays* zum Waschen von Gasen den Vorzug gegeben, aber mit Unrecht. Wenn man als „Kontakteinheit" die Anzahl der Moleküle bezeichnet, die in der Zeiteinheit mit der Oberflächeneinheit der Fl. unter der Druckeinheit in Berührung steht, so ergiebt sich, dafs bei gleichem Druck und gleichem Durchmesser der Flüssigkeitsstopfen und Luftblasen der Kontakt beim Aufsteigen von Gasen durch Fll. um das $^1/_2$ V $\sqrt{2gh}$-fache gröfser ist als beim Fallen eines Sprays durch ein Gas. V bedeutet den Quotienten des Gasvolums durch das Flüssigkeitsvolum, h die Fallhöhe. V hat den kleinsten Wert 100—200 bei der Wiedergewinnung des Mangansuperoxyds nach dem Verf. von WELDON, bei den übrigen technischen Verf., für die die Frage von Wichtigkeit ist, z. B. der Kondensation von HCl, den Vorgängen im Gay-Lussac- oder Gloverturm meist einen viel gröfseren Wert, der bis zu 8000 ansteigt. Berücksichtigt man die mechanische Arbeit, die beim Heben und Verteilen der Fl. zu einem Spray oder zum Verteilen des Gases in Blasen aufgewandt wird, so ergiebt sich ebenfalls ein bedeutender Vorteil zu Gunsten des Waschens der Gase durch aufsteigende Blasen.

Berechnet man in ähnlicher Weise den Effekt des Waschens der Gase in Kokstürmen, so ergiebt sich zur Erreichung desselben Kontakts ein weit geringerer Aufwand an mechanischer Energie beim Waschen im Koksturm als beim Waschen durch Blasen, die in einer Fl. aufsteigen. Einen gegen die Kokstürme erhobenen Vorwurf, dafs in ihnen die Verteilung der Fl. eine unregelmäfsige sei, widerlegt der Vf. durch besondere Verss., in welchem ein Wasserstrahl auf einen frisch gefüllten Koksturm zentral geleitet und die Menge des an verschiedenen Stellen des Bodens abtropfenden Wassers gemessen wurde. Eine sehr gleichmäfsige Verteilung tritt schon nach einer Fallhöhe von 8 Fufs ein. Für die Kokstürme sind die LUNGE-ROHRMANN'schen Plattentürme als Ersatz vorgeschlagen worden. Eine Berechnung der wirksamen Oberfläche in einem Kubikfufs Turminhalt ergiebt für Kokstürme 10,8 Quadratfufs rauhe, für Plattentürme 7,3 Quadratfufs glatte Oberfläche, also einen wahrscheinlich besseren Wascheffekt für Kokstürme. — Der Wert eines Waschapparates kann durch

den Quotienten $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Gasvolum}}$ ausgedrückt werden; derselbe ist der umgekehrte Wert der durchschnittlichen Entfernung eines Gasmoleküls von der absorbierenden Oberfläche. In zwei Apparaten, in denen dieser Wert gleich ist, wird dieselbe Menge Gas in gleicher Zeit bis auf den gleichen Reinheitsgrad gewaschen. In einem Apparate, in welchem der Quotient doppelt so groſs ist als in einem anderen, kann in gleicher Zeit doppelt soviel Gas auf gleichen Reinheitsgrad gebracht werden, wie in einem anderen etc. Die Richtigkeit dieses Satzes hat der Vf. zuerst experimentell erkannt und dann von der kinetischen Gastheorie ausgehend den mathematischen Beweis, der in dem Vortrage nur angedeutet wird, gefunden. (JSI. **12**. 227—32. Liverpool. Section. [1/3.*].)
BODLÄNDER.

H. Salzmann, *Über Schmierseifen.* Vf. berichtet über die bekannte, euphemistisch als Füllung bezeichnete Verfälschung der Schmierseife durch Stärke, Leim, Pflanzenschleim, Pottasche, Soda, KOH, NaOH, Wasserglas, Alaun, K_2SO_4, KCl, Kreide, Thon, Sand, Kieselguhr, Thon etc. Neuerdings kommen fertige Gemische zur Fälschung der Schmierseife in den Handel: *Saponitin* I und II, *Savonit.* — Saponitin I, eine trübe, körnige, zähe Fl. enthält 11% Natronwasserglas; 2% KCl und 7% Kartoffelmehl. Saponitin II, klare, wss. Fl. von saurer Rk. enthält 11% KCl und 4% Alaun. — Savonit N. S., Fälschungsmittel für Na-Seifen, ist eine hellgelbe, leichtgetrübte, stark alkal., dicke Fl., die 2,6% KCl, 2,6% NaOH und 10% Stärke enthält. — Savonit K. S. für Kaliseifen enthält 8,5% Kartoffelmehl, 1,5% NaOH und 0,266% KCl. — Unterss. von Schmierseifen des Handels zeigten, daſs zur Füllung noch häufig Stärkemehl, seltener KCl verwendet wird; in vielen Fällen wurden auch einige Prozente Harz darin gefunden. (Ref. beobachtete auch Schmierseifen, die aus Thranen dargestellt waren.) — Bei der Prüfung der Schmierseife nach dem Arzneibuche lassen sich Seifen ausscheiden, die verfälscht sind mit Stärke, Mehl, unl. mineral. Stoffen, Leim, Pflanzenschleim, Wasserglas und K_2SO_4; dagegen halten Seifen, die mit KOH, NaOH, Pottasche, Soda und KCl in Mengen, wie sie zur hochgradigen Füllung ausreichen, die Reinheitsprobe der Pharm. Germ. III. aus. Die Pharmakopöe stellt also an die Schmierseife zu geringe Anforderungen, was um so bedauerlicher ist, als die Kaliseife zu medizinischen und Desinfektionszwecken vielfach verwendet wird. Die russische Pharm. schreibt einen Gehalt von 40% Fettsäuren vor. Vf. fordert ebenfalls die Fettsäurebestimmung in den offizinellen Kaliseifen. Für schnelle Bestimmungen empfiehlt Vf. das direkte Messen des ausgeschiedenen Fettsäurevolums bei 35°. Durch Modifikation des Volums mit 0,89 soll man annähernd genau die Fettsäuremenge erfahren. BUCHER schlug den Faktor 0,93 vor. (Beinahe ebenso schnell und bei weitem exakter arbeitet das Verf. von SAUPE (**90**. II. 126). D. Ref.) Zur Bestimmung des freien Alkalis in den Seifen empfiehlt Vf. das Aussalzverf., das bekanntlich stets freies Alkali finden läſst und deshalb durch direkte Titration der absolut-alkoh. Lsg. der Seife mit N-Säure und Phenolphtaleïn als Indikator zu ersetzen ist. (ApZ. **8**. 148—49. 154—56. 161—62. Berlin.) HEFELMANN.

Sigfrid Hammerschlag, *Trional als Schlafmittel.* Das Diäthylsulfonmethyläthylmethan, $(C_2H_5).(CH_3)C.(SO_2.C_2H_5)_2$, ist bereits oft Gegenstand umfassender Prüfungen nach therapeutischer Richtung hin gewesen, worüber Vf. eine ausführliche Zusammenstellung giebt. Derselbe hat in der psychiatrischen Klinik das Präparat bei 60 Kranken verschiedener Art geprüft und kommt dabei zu demselben günstigen Urteil, wie die früheren Autoren. In den meisten Fällen decken sich seine Angaben mit denjenigen der letzteren, jedoch konnte er, im Gegensatz zu BARTH u. RUMPEL, wie BÖTTIGER, bei alkoh. Erregungszuständen einen Erfolg nach Trional in 60% seiner Fälle konstatieren. In mehreren Fällen von nervöser Schlaflosigkeit bei Gesunden führten Dosen von 1 g guten Schlaf herbei. (Diss. Berlin. 14/3.) PROSK.

R. v. Jaksch, *Ein Fall von anscheinender Vergiftung durch Benzosol.* Bei der Behandlung des Diabetes durch Benzosol traten bei einem der Patienten Symptome auf, welche den Verdacht wachriefen, dafs das Benzosol die toxischen Erscheinungen bewirkt habe. Es traten diarrhöische Entleerungen ein, ferner ein allmählich zunehmender Ikterus, Zeichen von Herzschwäche und eine stetig zunehmende Pulsfrequenz. Da hier eine diabetische oder urämische und cholämische Intoxikation auf Grund aller Beobachtungen ausgeschlossen erscheint, so mufs dieselbe auf die Benzosoldosen (2,5 g pro Tag) zurückgeführt werden. Neben den klinischen Momenten, die für diese Auffassung sprechen, führt Vf. noch die chemische Unters. des Harnes dafür an. In diesem betrug das Verhältnis der Sulfatschwefelsäure zur Ätherschwefelsäure (A : B) = 3,14 : 1 (normal 15 bis 20 : 1). Es war also ähnlich wie bei der Carbolsäurevergiftung zu einer enormen Steigerung der Ausscheidung der gepaarten Schwefelsäuren gekommen. Die Salole gehören aber zu denjenigen Verbb. der aromatischen Reihe, welche als gepaarte Schwefelsäuren den Organismus verlassen. So z. B. konnte Vf. bei einem mit einem Herzfehler behafteten Mädchen von vierzehn Jahren nach Einnahme von 2 g Salol ein Ansteigen des Verhältnisses A : B von 16,37 : 1 auf 1,28 : 1 konstatieren und nach Auslassen des Salols wieder ein Abgehen auf das ursprüngliche Verhältnis 16,82 : 1. Nach STRASSER findet zwar eine Vermehrung der Phenolausscheidung bei Diabetes statt, aber keine derartige Alteration des Verhältnisses A : B. Der hier zur Ätherschwefelsäure gepaarte Körper konnte also nur das Benzosol sein, und somit ist dieses als die toxische Substanz im obigen Falle anzusehen. (Bkl. **30**. 201—4. 27/2. [3/2.*] Ver. Deutsch. Ärzte. Prag.) PROSK.

A. Béchamp, *Eiweifs im Harne bei Albuminurie.* Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, dafs der eiweifshaltige Harn niemals das Albumin des Blutserums enthält, sondern besondere Albumine, die sich von dem Serumalbumin durch ihre Eigenschaften, ihr Drehungsvermögen und ihre elementare Zus. unterscheiden. Man mufs gegenwärtig normale und anormale, pathologische Albumine unterscheiden. Im gesunden Zustande enthält der Harn keine andere Eiweifssubstanz, als die *Nefrozymase*. Im pathologischen Zustande, wie z. B. bei der BRIGHT'schen Krankheit, kann der Harn keine Spur von Nefrozymase mehr enthalten. Die Nefrozymase stammt aus der Niere. (BPar. [3.] **9**. 161. [24/2.*] 20/3.) SACHSSE.

E. Pfuhl, *Zur Erforschung der Typhusätiologie.* Vf. berichtet über eine kleine Typhusepidemie, welche in einigen Häusern einer Arbeiterkolonie (bei Landsberg a/W.) ausgebrochen war. Die Übertragung der Krankheit geschah namentlich durch Verstäubung der mit Typhusdejektionen verunreinigten oberflächlichen Bodenteile — es waren solche Dejektionen in dem oberen feinen Flugsand verscharrt worden — mittels des Windes, ferner durch Verunreinigung des Trinkwassers (Kesselbrunnens) mit Typhusausleerungen und schliefslich durch direkte Ansteckung durch erkrankte Familienmitglieder. Nachdem man die Arten der Infektion erkannt hatte, fiel es nicht schwer, die geeigneten sanitären Mafsnahmen zu treffen. Die Typhusdejektionen wurden desinfiziert und in besondere abfahrbare Tonnen entleert, der infizierte Sandboden mit Kalkmilch reichlich übergossen. Als Ersatz des Kesselbrunnens wurde ein Röhrenbrunnen angelegt. (ZH. **14**. 1—8. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

Ernst Roos, *Über das Vorkommen von Diaminen (Ptomainen) bei Cholera und Brechdurchfall.* Harn u. Fäces wurden nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Benzoylchloridmethode behandelt, nachdem dieselben zu diesem Zwecke mit schwach angesäuertem A. ausgezogen waren. Im Cholerastuhl u. -harn konnten keine krystallisierten Benzoylverbb. aufgefunden werden. Aus den Fäces bei Brechdurchfall wurde mit Benzoylchlorid das *Dibenzoylpentamethylendiamin* (Dibenzoylcadaverin), F. 130°, gewonnen. Wahrscheinlich lag ein Gemenge davon mit der Putrescinverb. vor. Ge-

formter Stuhl enthielt kein Cadaverin, ebenso auch nicht der Urin im Brechdurchfallsstadium. Da sich Diamine bei anderen Darmerkrankungen, die nicht auf bloſse Fäulnisvorgänge im Darm zurückzuführen sind, nicht nachweisen lassen, so verliert die Behauptung von WERIGO (**92**. I. 487), wonach das Pentamethylendiamin als normales Prod. der Pankreasverdauung anzusehen sei, ihre Berechtigung. (Bkl. **30**. 354—57. 10/4. Kiel.) PROSKAUER.

S. Fedorof, *Zur Therapie der Cholera asiatica.* Vf. hat mit der von BRIEGER, KITASATO und WASSERMANN (**92**. I. 996) für ihre Immunitätsversuche bereiteten Cholerathymusbouillon therapeutische Versuche an Cholerakranken angestellt. Aus seinen Beobachtungen glaubt er, dieser Bouillon einen gewissen heilenden Wert zusprechen zu können. Über die Darst. der antitoxischen Substanz der Cholerathymusbouillon will er noch Verss. ausführen. Diese Bouillon auf 60° erwärmt und dann mit Glycerin (1 : 2) oder mit Carbolsäure zu $^1/_2$% versetzt und am dunklen Orte aufbewahrt, hatte noch nach 2 Monaten sehr wenig von ihrer früheren antitoxischen Eigenschaft verloren. Das Eindampfen im Vakuum bei 40° zerstört nicht ihre Wirksamkeit, während das Fällen mit A. einen, wie es scheint, völlig unwirksamen Nd. giebt. (ZH. **13**. 392—401. 3/3. [25/11. 92.] Moskau.) PROSKAUER.

R. Pfeiffer, *Die Ätiologie der Influenza.* In dieser Arbeit vervollständigt Vf. die bereits früher gemachten Angaben über die Erreger der Influenza (**92**. I. 392; II. 331). Im Grippeauswurf, welcher sehr charakteristische Besonderheiten besitzt, ferner in den Bronchialen u. in der Lunge bei Influenzapneumonie konnten die schon früher beschriebenen kleinen Stäbchen aufgefunden werden. Man untersucht das Sputum stets ganz frisch, indem man die Ballen in sterilen Glasschälchen ausdehnt und aus der Mitte die rein eiterigen Partien entnimmt. Diese werden mit Hilfe eines Platindrahtes unter möglichster Schonung der zelligen Elemente auf Deckgläschen ausgebreitet. Die Influenzastäbchen nehmen den Farbstoff ziemlich schwierig an; alkal. LÖFFLER'sche Methylenblaulsg. leistet beim Färben gute Dienste. Sehr schöne Präparate wurden auch erhalten mit einer ganz verd. blaſsroten Lsg. von Carbolfuchsin (ZIEHL'sche Lsg.) in W. Da dieser Farbstoff aber nur sehr langsam in das Präparat eindringt, so muſs man die Deckgläschen mindestens 5—10 Min. lang auf der Farblsg. schwimmen lassen.

Das Influenzasputum aus den Tiefen der Lungen enthält die Influenzabakterien als Reinkultur; dieselben liegen meist nester- und häufchenweise in der schleimigen Grundsubstanz des Sputums. Einen mehr oder weniger groſsen Teil der Gesamtmenge findet man jedoch auch in dem Protoplasma der Eiterzellen, wo sie sich um den Kern herum gruppieren, ohne jemals in die Kernsubstanz selbst einzudringen. Die Bacillen sind 2—3-mal so lang, wie breit, haben nicht ganz den Dickendurchmesser der Bacillen der Mäuseseptikämie und erscheinen in alten Reinkulturen als sogen. „Scheinfäden".

Eine Fortzüchtung der Influenzabacillen gelingt auf den gewöhnlichen Nährmedien gar nicht oder nur ganz spärlich. Verreibt man aber steril aufgefangenes Blut, besonders Taubenblut, auf die Oberfläche von schräg erstarrtem Agar, so ist dies der einzig geeignete Nährboden, auf dem es dem Vf. bis jetzt gelang, die Influenzastäbchen in mehreren Generationen fortzuzüchten. Im Hämoglobin wurde derjenige Anteil des Blutes erkannt, welcher diesen Bacillen für das Gedeihen unentbehrlich ist. Um zu sehen, ob das Hämoglobin in seiner Eigenschaft als Sauerstoffträger hier wirksam ist, wurde in ein Röhrchen mit Blutagar, das mit Influenzabacillen geimpft war, Kohlenoxyd bis zur völligen Entfernung der Luft, bez. des O eingeleitet u. dann zugeschmolzen in den Brütschrank gestellt. Es fand kein Wachstum nach 24 Stdn. statt. Wurde aber etwas Luft in den Cylinder hineingelassen, so trat trotz der Ggw. reichlicher Mengen von CO eine gute Entwicklung der Bacillenaussat ein. Da Hä-

moglobin in einer CO-reichen Atmosphäre nur als CO-Hämoglobin existiert, als solcher aber weder Sauerstoff aufzunehmen, noch abzugeben vermag, so ist durch diesen Vers. erwiesen, daſs die Fähigkeit des Hämoglobins, lockere, leicht dissociierbare O-Verbb. zu bilden, für die Influenzabacillen gleichgiltig ist. Ob der Eisengehalt des Hämoglobins der wirksame Bestandteil ist, lieſs sich durch Züchtungsverss. unter Anwendung verschiedener Eisenalbuminate als Nährstoffe nicht entscheiden. Zur *Herstellung von Reinkulturen* verfährt man so, daſs man Bronchialsputum oder Saft aus bronchopneumonisch infiltrierten Lungenpartien zunächst mit 1—2 ccm Bouillon fein verreibt; Platinösen von dieser Emulsion überträgt man sowohl auf Blutagar, als auch zur Kontrolle auf gewöhnlichen oder Glycerinagar. Die Röhrchen kommen nach der Impfung in den Brütschrank. Nach 24 Stdn. sieht man auf dem Blutagar die Influenzakolonien als dichtgedrängte weiſse Tröpfchen, welche mkr. aus sehr feinen Stäbchen zusammengesetzt sind, während die Kontrollröhrchen entweder steril bleiben, oder nur vereinzelte Kolonieen von anderen, neben den Influenzabacillen vorhandenen Bakterienarten (Streptokokken oder FRÄNKEL'sche Diplokokken) enthalten. Die Kolonieen der Grippeerreger haben manche charakteristische Merkmale, u. a. bewahren sie stets eine auffällige glasartige Transparenz. Die Influenzastäbchen sind streng Anaërobe; ihr Wachstumsoptimum liegt zwischen 26—42° C.; gegen Austrocknen sind sie empfindlicher wie die Choleravibrionen, doch bewahrt das Influenzasputum wenigstens 14 Tage lang seine Infektiosität, wenn es vor Eintrocknung geschützt ist. Eine Dauerform besitzen die Stäbchen nicht, denn eine Temperatur von 60° oder Chlf. tötet sie in wenigen Minuten. Vf. bespricht schlieſslich die pathologisch-anatomischen Veränderungen der Lungen u. Bronchien beim Influenzaprozeſs. (ZH. **13**. 257—386. 3/3. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

Rud. Kolisch und **Karl Pichler**, *Ein Fall von Morbus Addisonii mit Stoffwechseluntersuchung.* Die bisherigen Untersucher über das Verhalten des Harnstickstoffes bei Morbus Addisonii sind zu widersprechenden Resultaten gelangt, indem die einen normale Verhältnisse fanden, während die anderen eine bedeutende Verminderung der Harnstoffausscheidung konstatiert zu haben glaubten. Exakte Unterss. mit Kontrolle der Nahrung u. der Fäces liegen bisher nicht vor. Vff. untersuchten einen Fall, bei dem jede Komplikation ausgeschlossen war, nach dem von NOORDEN angegebenen Verf. auf N-Ausscheidung. Der Patient war in einem nicht sehr vorgeschrittenen Stadium der Erkrankung u. verhielt sich in bezug auf die Ausnutzung der Nahrung (sowohl N als Fett) und auf den Eiweiſszerfall vollständig wie ein gesunder Mensch; er zeigte sogar bei der gereichten Eiweiſsmenge eine entschiedene Neigung zum Ansatze von Eiweiſs. (Ckl. **14**. 249—53. 25/3. II. Med. Klin. Wien.) PROSKAUER.

Patente.

Gewerkschaft Messel auf Grube Messel bei Darmstadt, *Darstellung von Sulfonsäuren und Sulfonen aus Harzölen.* Harzöle werden mit rauchender Schwefelsäure bei 15° C. oder mit konz. Schwefelsäure bei 100° C. behandelt. Durch Waschen mit W. und Zusatz von Kochsalzlsg. werden die Sulfonsäuren (als Salze) und die Sulfone abgeschieden. Behandelt man das Gemisch mit Ä. oder ähnlichen Extraktionsmitteln, so gehen die Sulfone in Lsg., während die Rückstände auf Zusatz von Salzsäure, entsprechend der Darst. der Tumenolsäure nach der Patentschrift Nr. 56 401 eine Fällung von Sulfonsäuren geben. (Pbl. **14**. 25. DRP. 65 850. 19/7. 91.)

Schluſs der Redaktion: den 25. April 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 20. 17. Mai.

Apparate.

A. Kossel und **A. Raps**, *Selbstthätige Blutgaspumpe.* Ausführliche und durch zwei Abbildungen erläuterte Beschreibung der bereits früher (S. 449) erwähnten Verbesserung der RAPS'schen Pumpe. (*Z.* **17**. 644—52; ZI. **17**. 141—44.) ARENDT.

Greiner und **Friedrichs**, *Neue Wasserstrahlluftpumpe.* Dieselbe besteht, wie aus Fig. 72 ersichtlich, aus zwei zusammengeschliffenen Teilen und kann daher leicht gereinigt werden. Aufserdem kann durch Drehung des Hahnes gleichzeitig Luft u. W. abgesperrt werden. (Es wird durch diese sehr zweckmäfsige Anordnung das beim Abdrehen des Wasserhahnes sonst leicht eintretende, sehr lästige Zurücksteigen des W. in die Saugleitung u. die Filtriergefäfse vermieden. Der Referent.) (ZAng. 1893. 174. Stützerbach.) MUHLERT.

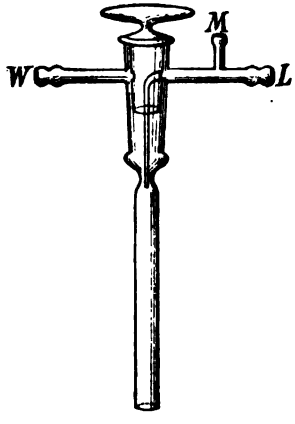


Fig. 72.

E. Ducretet und **L. Lejeune**, *Elektrischer Ofen für Laboratorien* (Fig. 73 S. 914). Die Kohlen *C*, *C'* sind geneigt und in ihren Metallfassungen beweglich, man kann sie leicht zur Berührung bringen oder von einander entfernen. Das ganze bildet einen geschlossenen Raum mit feuerbeständigen Wandungen *R*, der den beweglichen Tiegel *Cr* aufnimmt. Kanäle dienen zur Zirkulation der Gase und zur Einführung der der elektrothermischen Wirkung unterworfenen Substanzen. Die Vorgänge im Inneren sind direkt der Beobachtung zugänglich, da der Ofen eine bewegliche, mit Glimmer beschlagene Thüre hat. Der bewegliche Tiegel *Cr* kann von aufsen nach Willkür bewegt werden, da der Boden, auf dem er steht, mit der Axe *Re* verbunden ist. Der Bogen zwischen den beiden Kohlen *C*, *C'* wird durch die Wirkung eines neben dem Apparate befindlichen Magnets in eine lange Flamme verwandelt. Man kann auf diese Weise den Bogen auf die im Tiegel befindliche Substanz lenken und sie nach und nach auf das Maximum der Temperatur bringen. Das kleine Modell, das in der Figur dargestellt ist, kann mit Kohlen von passendem Durchmesser einen Strom von 40 Ampère ertragen. Mit einem Strom von 12 Ampère u. 60 Volts kann man die Reduktion u. Schmelzung der feuerbeständigsten Metalle ausführen. Unumgänglich nötig ist es, das Auge des Beobachters durch Schirme von angerufsten oder gefärbten Gläsern zu schützen. Diese Schirme erhitzen sich indes sehr stark, man kann aber diese Unannehmlichkeit durch Anwendung von Chlorsilbergelatineplatten abschwächen, mit denen man je nach der Dauer der Exposition am Lichte und der Immersionsdauer in dem Entwicklungsbade alle möglichen Grade bis zur völligen Undurchsichtigkeit erhalten kann. (Cr. **116**. 639—40. [20/3.*].) SACHSSE.

Entleeren *grofser Flaschen.* Die in Fig. 74 abgebildete Vorrichtung, aus einer gebogenen Glasröhre *AB* bestehend, gestattet den Eintritt von Luft beim Ausgiefsen von Fl. aus grofsen Flaschen mit enger Öffnung, trotzdem der ganze Halsquerschnitt unter dem Spiegel der Fl. steht. Man schliefst die Röhre bei *A* vor dem Einbringen in die Flasche und öffnet erst, wenn nach dem Neigen der Flasche das Röhrenende *B* frei geworden ist. (Phot. Corr.; BIGew. **25**. 151.) AREND.

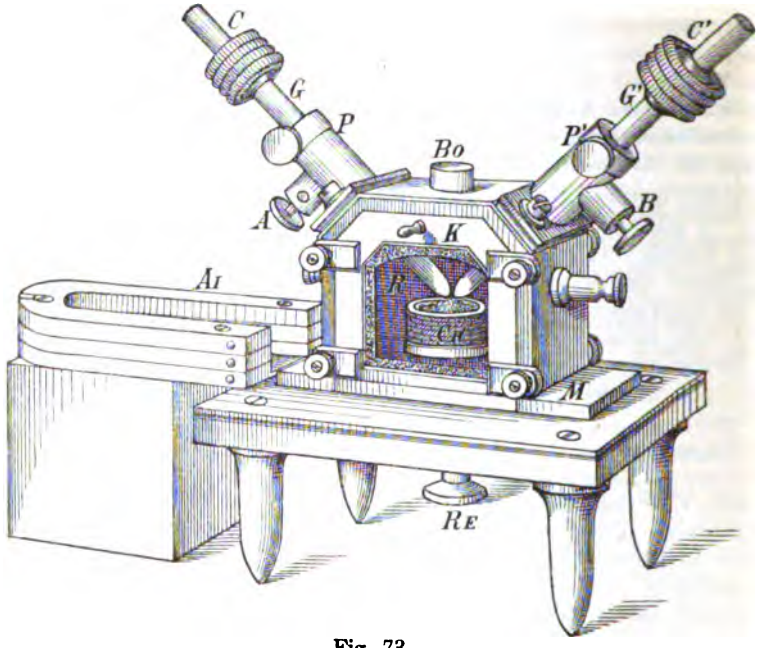


Fig. 73.

Edward B. Voorhees und **Louis A. Voorhees,** *Einige neue Formen von Apparaten. Ein Wasserbad zum Trocknen im Wasserstoffstrome* besteht aus einem cylindrischen Gefäfse, in welches das W. eingefüllt wird, und einem mit dem abnehmbaren Deckel dieses Gefäfses verschraubten, cylindrischen Trockenraum von kleinerem Durchmesser. Da der Trockenraum, der von oben geöffnet wird, auf allen Seiten von kochendem W. umgeben ist, ist die Temperatur in seinem Inneren konstant 99,5 — 100° C. Der Wasserstoff wird durch eine Röhre in den Trockenraum geleitet, durch eine andere abgeleitet. — Den zur Entwicklung des Wasserstoffs dienenden KIPP'schen Apparat verbindet man mit einem Reservoir, das aus zwei durch einen Heber kommunizierenden Flaschen besteht. Das Reservoir wird zu Beginn der Entwicklung mit Wasserstoff gefüllt und dann abgesperrt. Läfst infolge des Verbrauchs von Säure die Entwicklung nach, so benutzt man den

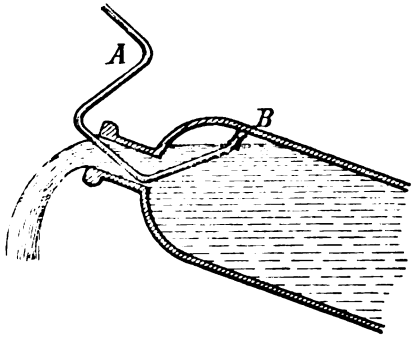


Fig. 74.

Wasserstoff aus dem Reservoir zum Durchleiten durch das Wasserbad u. preſst gleichzeitig die verbrauchte Säure vom Zink durch den Wasserstoff ab. Damit die in der oberen Kugel des KIPP'schen Apparates befindliche, unverbrauchte Säure nicht abfließt, verschließt man die obere Kugel durch einen Stopfen.

Zur gleichzeitigen *Fettextraktion* aus einer Reihe von Proben empfehlen die Vff. einen sehr handlichen Apparat, der nur wenig Raum einnimmt. Zur *Digestion der Phosphate mit Ammoniumcitrat* spannt man mehrere Digestionsflaschen zusammen in einen Holzrahmen, der gerade so groſs und dick ist, daſs er mit den gefüllten Flaschen beschickt auf W. schwimmt. Dadurch wird es möglich, alle Flaschen gleichzeitig in dem Wasserbade zu schütteln. — Um die *Berechnung von Analysenresultaten* zu erleichtern, richtet man sich für gewisse Bestimmungen *besondere Pipetten* her, mit Hilfe welcher man einen Teil der Lsg. der Probe für die weitere Bestimmung abmiſst. Wägt man z. B. für die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure 2 g ein, bringt das Volum der Lsg. auf 200 ccm u. miſst davon mit einer 63,965 ccm enthaltenden Pipette einen Teil ab, so brauchen die gefundenen Gramme Magnesiumpyrophosphat nur mit 100 multipliziert zu werden, um direkt die prozentige Phosphorsäure zu ergeben. — Zur *Erleichterung beim Auswaschen von Niederschlägen* legt man eine Leitung mit schwach, mit Hilfe der Wasserleitung durch ein einfaches Verf., komprimierter Luft in das Laboratorium und verbindet mit dieser die Waschflaschen. (JACh. 7. 121—28. März. New-Jersey. Agric. Exp. St.) BODLÄNDER.

L. Storch, *Eine Modifikation des Vakuumtrockenapparates nach Habermann-Zulkowski.* Fig. 75. Um die Trocknung im Vakuum auch bei anderen Temperaturen als 100° ausführen zu können, bringt man die Substanz in Schiffchen in das Rohr A_1, welches mit der Luftpumpe in Verb. steht, und erwärmt den wenig geneigt aufgestellten Kühler B durch die Dämpfe einer geeigneten Fl., die man in C erhitzt.

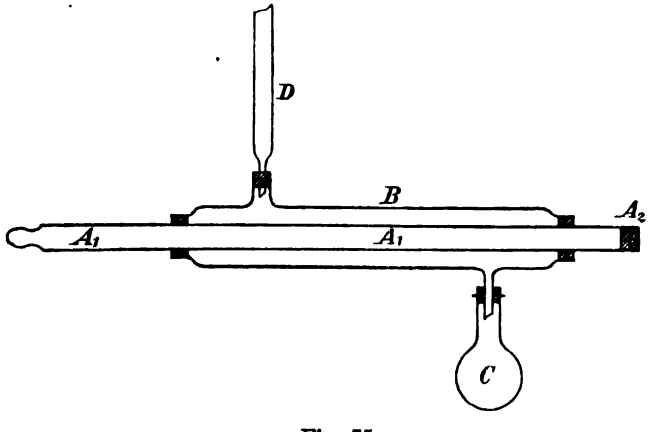


Fig. 75.

Das Kühlrohr D ist ein 1 m lang, und man bewirkt durch Regulierung der Wärmezufuhr, daſs die Dämpfe in ihm 10—20 cm aufsteigen. Soll aus den zu trocknenden Substanzen W. entfernt werden, so schaltet man zwischen das Rohr A_1 und die Luftpumpe bei A_2 ein Chlorcalciumrohr ein. (BÖF. 15. 13—14. Prag. Lab. d. d. techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

J. William James, *Über einen neuen Sicherheitsthermoregulator für bakteriologische Arbeiten.* Bei den meisten Thermoregulatoren kommt das Gas direkt mit

Quecksilber in Berührung, und letzteres überzieht sich nach einiger Zeit mit pulverigem Schwefelquecksilber, das die Empfindlichkeit des Apparates vermindert. Bei dem von KREUSLER angegebenen Regulator ist dieser Übelstand dadurch vermieden, daſs eine auf dem Quecksilber schwimmende Kugel den Zufluſs des Gases abschlieſst. Jedoch funktioniert der KREUSLER'sche Apparat nicht sehr gut. Der Vf. schlägt ein andere Form (Fig. 76) vor, bei welcher bei zufälligem Erlöschen der Flammen das Ausströmen von Gas verhindert wird.

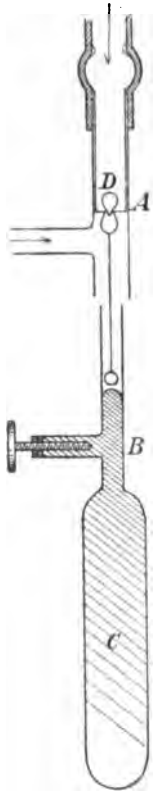


Fig. 76.

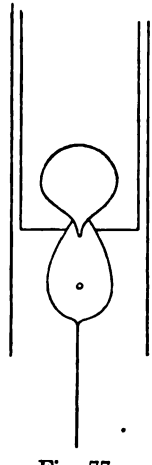


Fig. 77.

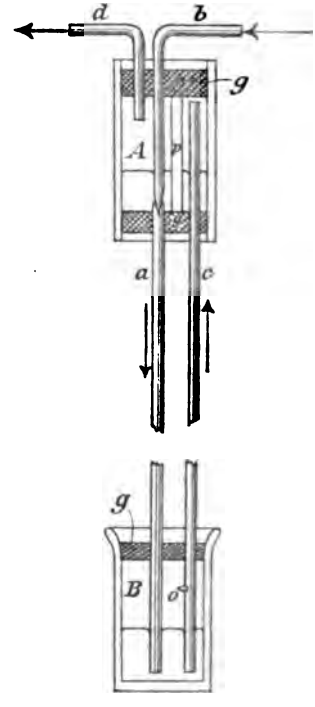


Fig. 78.

Das Quecksilbergefäſs C ist 1,5 cm dick und 8 cm lang und faſst etwa 12 ccm Quecksilber. Das Rohr B ist 4 mm dick und 50 mm lang, und in ihm schwimmt auf dem Quecksilber eine Glaskugel, welche durch einen Stab mit dem Glaskonus verbunden ist. Der Konus hat den gröſsten Durchmesser von 4 mm und ist lose in eine 2 mm dicke Öffnung im Gaszufluſsrohre D eingeschliffen. Der 40 mm lange Schwimmer muſs sich leicht in B bewegen, ohne zu stark aus der senkrechten Lage abweichen zu können. Der Gaszufluſs wird reguliert, indem der Schwimmer sich bei Temperaturschwankungen auf- oder abwärts bewegt und dadurch die Öffnung in D mehr oder minder verschlieſst. Auf dem Konus sitzt lose eine Glaskugel, welche, wenn die Flamme erlischt, und das Quecksilber sinkt, auf die Öffnung in D zu liegen kommt u. dieselbe vollständig verschlieſst. Die Kugel darf nur lose auf dem Kegel liegen, damit, wenn durch letzteren die Öffnung in D verschlossen ist, Gas in den Kegel eintreten

kann, welches dann durch die kleine Öffnung in demselben zum Brenner geht. *D* wird mit dem oberen Ende von *B*, dem 8 mm dicken, 50 mm langen Rohr *A* durch den Gasschlauch verbunden. Die Regulierung des Quecksilberstandes erfolgt durch eine in einen Kork eingelassene Schraube. Den Apparat kann man sich selbst herstellen, er ist aber auch von GEISSLER in Bonn zu beziehen. (JSI. **12**. 225—26. London. Section. [6/3.*].) BODLÄNDER.

A. Šantel, *Eine Quecksilberluftpumpe.* W. A. KAHLBAUM ist jüngst eine Quecksilberluftpumpe patentiert worden, als deren charakteristische Leistung hervorgehoben wird, daſs das Hg bei seiner Zirkulation durch die Wirkung der Wasserluftpumpe von der in ihm enthaltenen Luft befreit wird, bevor es zur neuerlichen Verwendung in der SPRENGEL'schen Pumpe gelangt. Auf demselben Prinzip beruht die vom Vf. bereits 1883 angegebene Quecksilberluftpumpe; der Apparat Vfs. unterscheidet sich nur dadurch von demjenigen KAHLBAUM's, daſs Vf. als andere, unvollkommen evakuierende Pumpe an Stelle einer Wasserluftpumpe eine, Kolbenpumpe anwendete.

Der Apparat Vfs. (Fig. 78 S. 916) besteht im wesentlichen aus einem Glascylinder (Lampenglas), dessen beide Öffnungen durch Gummipfropfen *g* geschlossen sind. Der innere Raum *A* des Cylinders ist durch einen Glasstreifen *p* in zwei Kammern geteilt, die mit einander kommunizieren, da der Glasstreifen schmaler ist als der lichte Durchmesser des Cylinders. Letzterer ist etwa 1,5 m hoch über dem Fuſsboden befestigt. Von ihm gehen zwei Glasröhren aus, deren eine *a*, vom Kaliber einer Stricknadel, durch den Gummiboden des Cylinders eben hindurchreicht, deren zweite, *c*, von etwa doppelt so weitem Kaliber, aber durch den Boden des Cylinders fast bis zu seiner Decke geführt ist; beide Röhren reichen nahezu bis zum Boden eines am Fuſsboden stehenden Glasbechers herab und tauchen dort in Hg ein. Die zweite Röhre hat über dem Hg eine kleine Seitenöffnung *o*. Durch den oberen Pfropf des Cylinders sind ebenfalls zwei Röhren luftdicht hindurchgeführt und oberhalb des Cylinders rechtwinkelig umgebogen. Röhre *b* endigt im Cylinder in eine feine offene Spitze, die in die Öffnung der Röhre *a* hineinragt, während sie mit dem anderen Ende an den zu evakuierenden Körper angeschlossen wird. Die andere Röhre, *d*, reicht einwärts nur eben durch den Pfropf und führt nach auſsen zur Kolben- oder Wasserluftpumpe. — Zieht letztere an, so hebt sich in *c* das Hg zunächst bis *o*, wird von hieran durch einströmende Luft zu einer vielfach unterbrochenen Säule geformt und ergieſst sich in lebhaft sprudelndem Laufe in *A*. Von hier dringt es in die abwärtsführende Röhre *a*, reiſst dabei Luft aus *b* mit, formt sich dadurch zu einer unterbrochenen Säule und führt die eingeschlossenen Luftsäulchen nach unten, wo sie im Becher durch das Hg austreten. — Der Glasstreifen *p* soll einmal ein Zusammenrücken der Gummipfropfen *gg* verhüten, das andere Mal hindern, daſs das lebhaft in *A* sprudelnde Hg nach *d* durch den Luftstrom mitgerissen wird. Der Hg-Becher am Boden ist lose durch Gummipfropf verschlossen. — Der Apparat arbeitet bei obigen kleinen Röhrendimensionen langsam, aber sicher und gut für kleine Evakuierungskörper. (ZI. **13**. 93—95. Görz. Gymnasium.) HEFELMANN.

H. W. Wiley, *Ein neuer Extraktionsapparat.* Um die Verwendung von Kork- oder Kautschukstopfen für Extraktionsapparate zu umgehen und teuere Glasapparate zu vermeiden, empfiehlt der Vf. den Apparat, Fig. 79, in welchem der Kühler aus Kupfer besteht. Derselbe ist in eine Reihe doppeltkonischer Absätze eingeteilt; das W. dringt in ihm durch *E* ein und wird durch die Platten *B* gezwungen, immer den Wandungen entlang aufzusteigen. Der Abfluſs ist bei *D*. Der Apparat ruht mittels der abgeschliffenen Platte *P* auf dem Rande des Cylinders *T*. Durch einen in *F* gesteckten Trichter wird die Extraktionsflüssigkeit eingefüllt und *F* erst verschlossen, nachdem durch das Kochen der Fl. die Luft aus dem Apparat verdrängt ist. An die Haken *h h* (vgl. auch Fig. 80) wird ein Porzellantiegel *G* gehängt, der an Stelle

des Bodens eine gelochte Platinschale hat, auf welche Asbest u. die zu extrahierende Substanz gelegt wird. Um gleichmäfsige Benetzung der letzteren zu bewirken, bedeckt man sie mit Glaswolle. Den Extrakt kann man nach Verjagung der Extraktionsflüssigkeit direkt in *T* wägen oder unter *G*, wie in Fig. 81, das Gefäfs *H* anbringen, in welches mittels des Trichters *I* die Fl. eintropft. Den Raum zwischen *H* und *T* verschliefst man, wenn man über freiem Feuer erwärmt, durch etwas Quecksilber. Es genügen meist 10 ccm A. oder Ä. für eine Extraktion. (JACh. **7**. 65—68. Febr.) BODLÄNDER.

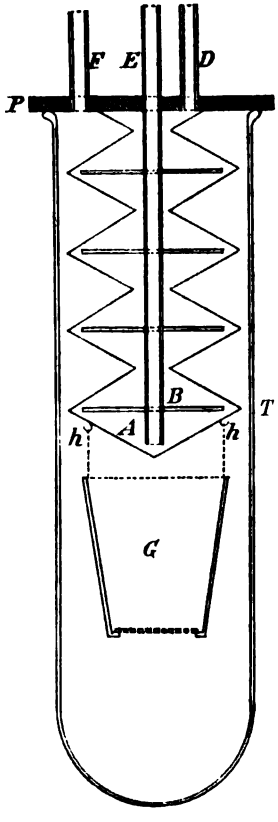


Fig. 79.

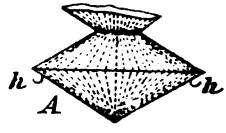


Fig. 80.

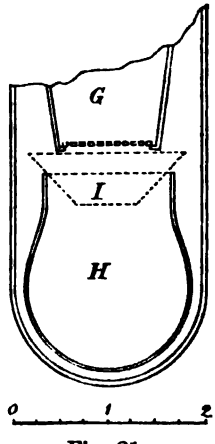


Fig. 81.

J. W. Retgers, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von in Wasser löslichen Salzen. III. Die Darstellung neuer schwerer Flüssigkeiten* (vergl. **89**. II. 733). Schwere Fll. werden zu den beiden Zwecken gebraucht, entweder verschieden schwere Körper (z. B. Mineralfragmente) von einander zu trennen oder zur Ausführung der Dichtebestimmung eines einheitlichen festen Stoffes, von dem man nur kleine Splitter besitzt. Eine undurchsichtige Fl. kann sehr gut dem ersten und als Notbehelf auch dem zweiten Zwecke dienen; eine zähe Fl. ist jedoch von vornherein zu verwerfen. Vf. hat eine Anzahl Verss. angestellt, um zu neuen, und zwar möglichst schweren Fll. zu gelangen, die zu Dichtebestimmungen von in W. löslichen Körpern geeignet sind.

Bekannt sind Bromal (D. 3,34), Siliciumjodoform (3,4), Selenbromür (3,6), Arsenbromür (3,66), Jodmethylen (3,3). Vf. suchte durch Auflösen schwerer, fester Stoffe die D. derartiger Fll. zu steigern; durch Auflösung von Zinnjodid oder Arsenjodid gelang es in der That, die D. des Jodmethylens bis auf 3,5 zu erhöhen. Noch weiter gelangte Vf. durch Auflösen von Zinnjodid in Bromarsen; die gesättigte Lsg. besitzt bei 15° die D. 3,73.

Nach den bisherigen Erfahrungen ist wenig Hoffnung vorhanden, erheblich über 3,8 hinauszukommen; es hat fast den Anschein, als ob für nicht metallische Fll. hier eine gewisse Grenze vorliegt, bei deren Überschreiten notwendig der feste Aggregatzustand angenommen werden muſs. Auch bei den wss. Lsgg. stöſst man auf dieselbe Grenze; es ist wenig Aussicht, über die D. einer mit Jod gesättigten Bariumquecksilberjodidlsg. (= 3,7) beträchtlich hinauszukommen. (ZP. **11**. 328—44. 28/3.) NERNST.

V. Goldschmidt, *Goniometer mit zwei Kreisen (Krystallmessung durch Ortsbestimmung). Mit einer Figur auf einer Tafel u. 24 Textfiguren.* Das Wesentlichste des Instrumentes liegt in der Verwendung zweier Meſskreise, eines horizontalen und eines vertikalen, welch letzterer die Justier- u. Zentriervorrichtungen trägt, während Kollimator und Fernrohr horizontal liegen. Im Gegensatze zu der bislang geübten Methode, durch die Goniometer meist die Flächenwinkel, seltener die Kantenwinkel der Krystalle zu bestimmen, führt der Vf. unter Anwendung seines neuen Instrumentes eine „Ortsbestimmung der Flächen durch zwei Winkelkoordinaten“ ein, — eine Methode, hinsichtlich deren vielseitiger Nutzanwendung auf die Arbeit selbst verwiesen werden muſs. (ZKr. **21**. 210—32. 28/3. [Nov. 1892.] Heidelberg.) NIES.

H. Laspeyres, *Vorrichtung am Mikroskope zur raschen Umwandlung paralleler Lichtstrahlen in konvergente.* Über dem Polarisator ist in einem Schieber eine Lupe mit kurzer Brennweite angebracht, die zentriert konvergentes Licht giebt, während beim Zurückziehen des Schiebers die Linse auſser Wirksamkeit tritt, und das Mkr. paralleles Licht erhält. (ZKr. **21**. 256—57. 28/3. Bonn.) NIES.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Aignan, *Einwirkung der Temperatur auf das Rotationsvermögen der Flüssigkeiten.* Hat man ein Gemisch zweier aktiver Körper von entgegengesetzter Drehung, so kann bei passender Auswahl der Umstände die Drehung gleich Null werden. Untersucht man die Drehung dieses durch Kompensation inaktiven Gemisches bei derselben Temperatur, aber mit einem anderen Strahle als früher, so muſs man das Gemisch in dem einen oder anderen Sinne aktiv finden, je nachdem der neue Strahl eine gröſsere oder kleinere Wellenlänge hat, als der erste. Untersucht man die Drehung des Gemisches mit demselben Strahl, wie zuerst aber bei verschiedenen Temperaturen, so muſs man eine Drehung in dem einen oder anderen Sinne erhalten, je nachdem man von der Temperatur, bei der der Effekt durch Kompensation gleich Null war, zu höheren oder niederen Temperaturen übergeht. Vf. weist an einem Gemisch von Terpentinöl (links) und Campher (rechts) die Richtigkeit dieser Schluſsfolgerungen nach, und auch BIOT hat diese Erscheinungen schon gelegentlich der Schwankungen des Rotationsvermögens von Weinsäurelsgg. hervorgehoben. Er fand, daſs das Drehungsvermögen $[\alpha]$ mit der in der Lsg. vorhandenen Wassermenge e durch die Beziehung $[\alpha] = A + Be$ verknüpft war, und bemerkte, daſs, wenn A u. B entgegengesetzte Vorzeichen haben, für einen Wert von e, die Lsg. für den angewandten Strahl inaktiv sein würde. Da aber A und B mit der Wellenlänge sich ändern, so müſste die fragliche Lsg. für verschiedene Strahlen aktiv sein. Da ferner A von der Temperatur abhängt, so müſste die bei der Temperatur t für den ersten

Strahl inaktive Lsg. bei verschiedenen Temperaturen in einem oder anderen Sinne aktiv werden.

Vf. wird in einer bald erscheinenden Arbeit zeigen, daſs man alle diese Thatsachen durch die Annahme erklären kann, daſs Lsgg., wie die der Weinsäure, partiell dissociierte Verbb. enthalten. Hat man eine Fl., wie sie COLSON (S. 593. Isobutylamyläther, bei dem bei —30° das Vorzeichen wechselt) gehabt hat, so ist die einfachste Hypothese, daſs sie aktive Moleküle von zwei bestimmten Arten mit entgegengesetztem Vorzeichen enthält. Für den Isobutylamyläther würde diese Annahme nicht erstaunlich sein. Zur Erklärung der von COLSON gefundenen Resultate würde es aber nicht einmal nötig sein, den von ihm angewandten Isobutylamyläther für ein komplexes Produkt zu halten. Es würde dieselbe Annahme genügen, die man auch für die Weinsäurelsgg. macht, daſs die IsobutylamylmolekÜle sich in flüssigem Zustande polymerisieren können, so daſs das Vorzeichen, das das Rotationsvermögen des Isobutylamylmoleküls charakterisiert, dasjenige wäre, das man bei höherer Temperatur beobachtet. (Cr. **116**. 725—27. [14/4.*].) SACHSSE.

Albert Colson, *Einige Punkte der Stereochemie.* (BPar. [3.] **9**. 195—200. — C. **93**. I. 416. 561. 593.) SACHSSE.

G. Hinrichs, *Bestimmung des Atomgewichtes durch die Grenzmethode.* Um die wahren Atomgewichte zu erhalten, muſs man eine Reihe von Bestimmungen mit nach u. nach steigenden Mengen von Substanz machen, angefangen von sehr kleinen Werten, bis zu einem Substanzmaximum, das sich noch mit Genauigkeit leicht behandeln läſst. Das wahre Atomgewicht wird nicht das Mittel aus allen Bestimmungen sein, sondern der Grenzwert, der dem Gewicht der Substanz entspricht, das sich Null nähert, vorausgesetzt, daſs man mit möglichst reiner Substanz arbeitet, u. daſs man diese einfachen, schnell ausführbaren und vollständigen Operationen unterwirft. Vf. zeigt an einer Versuchsreihe von DUMAS über die Synthese des Wassers den Unterschied beider Rechnungsmethoden. Nach der gewöhnlichen Methode der Mittel erhält man daraus O = 15,99, wenn H = 1 oder H = 1,005, wenn O = 16. Nach seiner sogen. Grenzmethode erhält dagegen Vf. genau H = 1, wenn O = 16. (Cr. **116**. 753—56. [10/4.*].) SACHSSE.

Felice Garelli und **Adolfo Ferratini**, *Phenanthren als Lösungsmittel bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult.* Vff. zeigen, daſs das Phenanthren als Lösungsmittel bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung sehr geeignet ist. (RAL. [5.] **2**. I. 275—81. [19/3.].) SACHSSE.

Jones Shields, *Hydrolyse in wässerigen Lösungen.* Auſser dem Zerfall in die Ionen findet man bei Salzen schwacher Basen oder schwacher Säuren auch den in freie Basis und in freie Säure, d. h. die sogenannte hydrolytische Dissociation. Von WALKER (**89**. II. 865) ist der Grad dieses Zerfalls für eine Reihe Salze schwacher Basen in der Weise gemessen worden, daſs er aus der Geschwindigkeit, mit der die Lsgg. Methylacetat in Alkohol und Säure katalytisch spalteten, auf die Menge freier Säure schloſs. Vf. bestimmte seinerseits aus der Geschwindigkeit, mit welcher Äthylacetat verseift wurde, die Menge freier Basis, die in den Lsgg. von Salzen schwacher Säuren vorhanden war; während die Katalyse der Ester ein Reagens auf freie H-Ionen bildet, ist die Geschwindigkeit der Verseifung direkt der Menge freier OH-Ionen proportional. Der Grad der hydrolytischen Dissociation ergab sich so für die Salze folgender Stoffe in $^1/_{10}$ normalen Lsgg.:

Kaliumcyanid	1,12%
Natriumcarbonat	3,17 „
Kaliumphenolat	3,05 „
Borax	0,5 „
Natriumacetat	0,008%

Von der Menge des hinzugefügten Esters war, wie zu erwarten, der Grad der hydrolytischen Dissociation unabhängig, mit der Konzentration des Salzes variiert er bei wenig hydrolysierten Salzen proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration. Letzteres Resultat ist eine unmittelbare Folge des Gesetzes der Massenwirkung; da nämlich die Basis sehr stark, die Säure sehr schwach ist, so geht die Reaktion wesentlich nach dem Schema z. B.:

$$\overline{OH} + HCN = \overline{CN} + H_2O$$

vor sich; und da die freie Säure und Basis einander gleich sind, die Menge des W. aber als konstant angesehen werden kann, so liefert das Gesetz der Massenwirkung:

$$\frac{\text{Säure} \times \text{Basis}}{\text{Salz}} = \text{konst. oder Basis proportional } \sqrt{\text{Salz}};$$

d. h. der Grad der Hydrolyse ist der Quadratwurzel aus der Konzentration des unzersetzten Salzes proportional, welche letztere Gröfse bei geringfügiger Hydrolyse von der Gesamtkonzentration des Salzes nur wenig verschieden ist.

Trinatriumphosphat ist fast vollständig in das Diphosphat und in freie Base dissociiert, was mit den aus dem Leitungsvermögen erschlossenen Resultaten Berthelot's (S. 294) übereinstimmt. (PMg. [2.] **35**. 365—88. Lab. Stockholm.) Nernst.

Sv. Arrhenius, *Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittels Löslichkeitsversuchen.* Von Noyes (**92**. II. 244) ist der Versuch gemacht worden, den Grad der elektrolytischen Dissociation von Salzen aus der erniedrigenden Wirkung zu berechnen, die sie auf die Löslichkeit eines gleichionigen zweiten Salzes ausüben und sich nach der vom Ref. gegebenen Theorie berechnen läfst. Die Zahlen, welche Noyes erhielt, waren kleiner, als die aus dem Leitungsvermögen berechneten, u. hatten vor letzteren den Vorzug, dafs sie mit der Konzentration ziemlich gut im Sinne der Dissociationsisotherme sich änderten.

Um die Berechnungsweise von Noyes im weiteren Umfange als bisher zu prüfen, hat Vf. die Erniedrigung der Löslichkeit von Silbersalzen einiger fetten Säuren und aufserdem von Kaliumchlorat infolge des Zusatzes fremder Salze mit einem gemeinsamen Ion geprüft. Die Flaschen, welche die Lgg. enthielten, befanden sich in einem Wasserbade konstanter Temperatur; für stetes Umrühren wurde durch langsames Hindurchsaugen von Luft gesorgt.

Die Ergebnisse der Beobachtungen finden sich in folgender Tabelle, die den für das schwerlösliche Salz berechneten Dissociationsgrad, bezogen auf die daneben stehende Konzentration seiner gesättigten Lsg. enthält. Die Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 16,5—23,9°.

Salz	Dissociationsgrad			
	Konzentration	Noyes' Methode	Leitfähigkeit	Differenz
Silbervalerat	0,0095	94,4	93,8	+0,6
Thalliumchlorür	0,0161	93,8	91,9	+1,9
Silberbutyrat	0,0224	92,8	90,7	+2,1
Silberpropionat	0,047	90,0	87,1	+2,9
Silberacetat	0,0593	91,2	85,7	+5,5
Silbermonochloracetat	0,0644	90,6	85,3	+5,3
Kaliumchlorat	0,57	71,8	68,7	+3,1

Im Gegensatze zu Noyes sind die so berechneten Zahlen durchweg etwas gröfser, als aus der Leitfähigkeit sich ergiebt. Berechnet man ferner den Dissociationsgrad

des hinzugesetzten Salzes, so sollen sich nach Vf. je nach der Natur des schwer löslichen Salzes schwankende Werte ergeben. Indem Vf. die Deutung dieses auffälligen Verhaltens für eine spätere Abhandlung aufschiebt, erklärt er zunächst die aus dem Leitvermögen berechneten Dissociationsgrade für die zuverlässigsten. (ZP. 11. 391—402. 28/3. Stockholm.) NERNST.

A. C. van Rijn van Alkemade, *Graphische Behandlung einiger thermodynamischen Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen.* Als Abszisse trägt Vf. das Mengenverhältnis, als Ordinate den Inhalt an freier Energie der einzelnen Phasen auf; Vf. hofft, durch diese Behandlungsweise einzelne Folgerungen aus der allgemeinen thermodynamischen Theorie der Anschauung näher zu bringen. Wegen der Einzelheiten mufs auf die zahlreichen Figuren des Originals verwiesen werden; es liegt in der Natur der Sache, dafs ein kurzer Auszug aus solchen Arbeiten wesentlich didaktischen Zweckes unthunlich ist. (ZP. 11. 289 bis 327. 28/3.) NERNST.

H. Cornelius, *Notiz über das Verhältnis der Energien der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der inneren Molekularbewegung der Gase.* Vf. meint, in den Rechnungen von CLAUSIUS einige Fehler aufgefunden zu haben. Die Gesamtenergie H eines Gases soll anstatt durch die Gleichung:

$$H = cT$$

(H = Gesamtenergie, c spezifische Wärme bei konstantem Volum, T absolute Temperatur) durch:

$$H = cT + H'$$

gegeben sein, worin H' eine Konstante bedeutet. (Letztere vom Vf. nicht näher begründete Gleichung verstöfst jedoch gegen die Forderung der kinetischen Gastheorie, wonach notwendig für $T = o$ auch $H = o$ werden mufs! D. Ref.) Darauf bauend, meint Vf., auch das von CLAUSIUS erhaltene Resultat, wonach bei einatomigen Gasen das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen 1,667 betragen mufs, anzweifeln zu müssen. (ZP. 11. 403—6. 28/3.) NERNST.

R. Lüpke, *Versuche zur Demonstration chemisch-technologischer Prozesse mittels des Hempel'schen Ofens.* Vf. zeigt, wie man den bekannten HEMPEL'schen Ofen (77. 690 und 79. 684) zu einer sehr anschaulichen Darstellung folgender technischer Prozesse benutzen kann: Bereitung von Holzkohle, Kalkbrennerei, Sodafabrikation nach LEBLANC, Darst. von Natronwasserglas, Glasfabrikation, Darst. von Natriumstannat, Kaliumchromat und Natriumaluminat, Reduktion von Zinn-, Blei-, Kupfer- u. Eisenoxyd u. Herstellung von Legierungen. (ZPU. 6. 176—85. Berlin.) ARENDT.

V. Dvořák, *Verbesserter Diffusionsapparat.* Eine Thonzelle (Fig. 82) wird durch einen Kork dicht verschlossen u. mit einer gebogenen Glasröhre ab versehen. Diese ist mit dem 2 mm (im Lichten) weiten und 45 cm langen Glasrohr cd durch einen möglichst dünnwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr cd wird durch die Holzkeile in horizontaler Lage gehalten und hat im Inneren etwas Weingeist. Z ist ein verschiebbarer Zeiger. Der gebogene Glasstab hi dient als Handhabe. Um die Diffusion zu zeigen, verfährt man wie gewöhnlich, indem man für H oder Leuchtglas ein

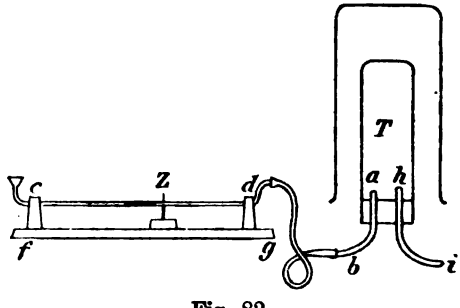


Fig. 82.

Becherglas verkehrt über die Thonzelle hält oder dasselbe für CO_2 aufrecht stellt u. die Zelle eintaucht. Durch Verschiebung des Weingeistsäulchens wird der Austritt, bezw. Eintritt von Gas angezeigt. Für Kohlensäure genügt es, einmal in das Becherglas zu hauchen. — Einige Tropfen Äther in letzteres gegossen, wirken ähnlich wie CO_2. (ZPU. **6**. 193—94. Agram.) ARENDT.

M. Rosenfeld, *Verbrennen von Zink.* Man erhitzt 30—40 g Zink in einer flachen Porzellanschale mit Hilfe einer Berzeliuslampe oder durch eine Leuchtgasflamme bis über den Schmelzpunkt, breitet das geschmolzene Metall mit einem Eisenstabe gleichmäfsig über den Boden der Schale aus und fügt sodann ein erbsengrofses Stück Natrium hinzu. Ist auf diese Weise durch das brennende Natrium das Zink zur Entzündung gebracht, so bläst man sofort aus einer zur Spitze ausgezogenen Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit einem Gebläse in Verb. steht, einen Luftstrom in das glimmende Metall. Das Zink verbrennt sehr lebhaft, und die Flamme ist trotz der Ggw. des Natriums intensiv bläulich-weifs. Damit das Zink bei der Verbrennung stets mit der Luft in Berührung bleibe, mufs während des Einblasens von Luft ununterbrochen durch Umrühren mit einem Eisenstabe das gebildete Oxyd von dem darunter befindlichen Metall entfernt werden. Das Zink läfst sich auch durch Zusatz einer äufserst geringen Menge von Magnesium zum geschmolzenen Metall auf die eben beschriebene Weise verbrennen. Da jedoch die Entzündung des Magnesiums, durch welche die Verbrennung des Zinks eingeleitet wird, erst nach langem Erhitzen erfolgt, so ist die Anwendung des Natriums vorteilhafter. (ZPU. **6**. 196. Teschen.) ARENDT.

M. Rosenfeld, *Verbrennen von Quecksilber.* Quecksilber verändert sich beim Erhitzen an der Luft äufserst langsam; um es in Asche zu verwandeln, mufs man es sehr lange Zeit in einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur (360° C.) halten. Sehr rasch läfst sich dieses Metall auf folgende Weise veraschen: Man erwärmt 20 g Quecksilber in einem Porzellantiegel, entfernt den letzteren, wenn die Verdampfung des Metalls sichtbar wird, vom Feuer und trägt nun nach und nach in kleinen Portionen so viel Kalium ein, dafs das entstehende Amalgam nach dem Erkalten fest wird; es wird hierzu etwa ein bohnengrofses Stück Kalium nötig sein. Man bringt nun das erkaltete Amalgam in einen Kolben, erhitzt dasselbe durch eine Spiritusflamme vorsichtig bis über den Schmelzpunkt und leitet sodann bei fortgesetztem, nicht zu starkem Erhitzen aus dem Gasometer einen mäfsig raschen Luftstrom darüber. Es tritt sehr bald ein Moment ein, in welchem ein grofser Teil des Quecksilbers sich fast plötzlich in dunkelgraue Asche verwandelt. Wird nun bei fortgesetztem Durchleiten von Luft anhaltend stärker erhitzt, so nimmt die Asche nach und nach eine braunrote Farbe an. Es empfiehlt sich, während des Erhitzens den Kolben mit der Hand zu fassen und den Inhalt zu schütteln, weil auf diese Weise der Luft eine gröfsere Oberfläche dargeboten wird. Da die Kaliumasche weifs ist, so kann die rote Farbe nur der Quecksilberasche angehören. Übergiefst man den Kolbeninhalt mit W., so l. sich die Kaliumasche auf, u. die ungel. bleibende Quecksilberasche wird gelb. Nach dem Abfiltrieren u. Trocknen erhält man ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilberasche; beim Pressen zwischen Leinwand geht das Quecksilber hindurch, und die gelbe Asche bleibt zurück. (ZPU. **6**. 196. Teschen.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

J. W. Retgers, *Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Jodmethylen.* 100 Tle. Jodmethylen lösen bei 15° 2,5 Tle., bei 100° 16,6 Tle., bei 180° 58 Tle. HgJ_2. Läfst

man die heifs gesättigte Lsg. allmählich erkalten, so krystallisiert bei genügend hoher Temperatur HgJ_2 in der gelben Modifikation in schönen zentimeterlangen Nadeln aus, die sich oft lange unzersetzt halten. Bei niedriger Temperatur krystallisiert die rote Modifikation aus. (ZAnorg. **3**. 252—53.) MUHLERT.

J. W. Retgers, *Die Löslichkeit einiger Metalljodide u. Metalloïde in Jodmethylen* (Forts. zu vors. Ref.) *Zinnjodid*, SnJ_4 ist ll. in CH_3J_3 zu einer schwarzen Fl. Die bei 10° gesättigte Lsg. enthält 22,9 % und hat D. 3,481. In der Wärme löst sich das SnJ_4 reichlicher und krystallisiert beim Erkalten in braunen, stark lichtbrechenden Oktaedern wieder aus. AsJ_3 l. sich mit dunkelroter Farbe (bei 13° 17,4% D. 3,449). Aus heifs gesättigter Lsg. erhält man hgonale, braungelbe Rhomboeder von starkem Glanz. SbJ_3 l. sich bei 12° zu 11,3%, aus heifser Lsg. krystallisieren braune, hexagonale Tafeln. BiJ_3 löst sich noch weniger, bei 13° nur 0,15%. Eine Mischung gesättigter Lsgg. von SnJ_4 und AsJ_3 vermag — eine analog sich vielfach wiederholende Erscheinung — noch wieder von beiden Salzen zu lösen. — Andere Metalljodide lösen sich nur in geringer Menge in Jodmethylen. — *Schwefel* löst sich zl. zu einer sehr stark lichtbrechenden Fl., bei 10° lösen sich 10%. In der Wärme ist S viel ll., geschmolzen ist er in jedem Verhältnisse mit CH_3J_3 mischbar. Aus der h. Lsg. krystallisiert der S in der stabilen Form. Von *Selen* lösen sich bei 12° 1,3% zu einer dunkel braunroten Fl. Tellur l. sich nur in sehr geringer Menge. *Jod* l. sich auch sehr reichlich; D. der bei 23° gesättigten Lsg. ist 3,548. Gewöhnlicher Phosphor l. sich leicht, roter dagegen nicht. Auch Arsen und Antimon sind vollkommen unl. (ZAnorg. **3**. 343—50.) MUHLERT.

William Ramsay und **John Shields**, *Notiz über den Siedepunkt von flüssigem Stickoxydul bei Atmosphärendruck, und über den Schmelzpunkt von festem Stickoxydul.* Der K. des flüssigen Stickoxyduls wurde durch ein mit Wasserstoff gefülltes Thermometer mit konstantem Volum zu —89,8° ermittelt, F. des festen Stickoxyduls zu —102,3°. Bei der zur Messung der Temperatur angewandten Methode werden die davon herrührenden Fehler, dafs das Gas in der Säule andere Temperatur, als das in der Kugel besitzt, und dafs das Volum der Kugel sich mit der Temperatur ändert, eliminiert. (LChS. [16/3.*]; ChN. **67**. 190. 21/4.) BODLÄNDER.

G. Lunge, *Über die Formel des Chlorkalks.* Erwiderung auf die Antikritik von MIJERS (S. 462). (ZAnorg. **3**. 349—50.) MUHLERT.

D. A. Roche, *Notiz über die Legierungen des Aluminiums und Antimons und über das Aluminiumantimonür.* Al und Sb lassen sich leicht bei nicht sehr hoher Temperatur legieren. Die Legierungen mit weniger als 5% Sb sind härter, zäher u. elastischer als Al, von Farbe etwas grauer, aber von gröfserem Metallglanz und widerstandsfähiger gegen Atmosphärilien. Mit höherem Prozentgehalt wächst die Härte, aber die Festigkeit nimmt ab, u. es erscheint ein krystallinisches Gefüge, gleichzeitig steigt der F. Schmilzt man Sb in einem Tiegel in einem PERROT'schen Ofen und rührt unter allmählicher Steigerung der Temperatur mit einem Al-Stabe um, so wird die Masse zuletzt immer breiiger und erstarrt zuletzt plötzlich. Die entstandene Legierung entspricht ungefähr der Verb. Al_2Sb_3 (18,37% Al, 81,63% Sb). Dasselbe bildet eine dunkelgraue Masse von krystallinischem Bruch, unschmelzbar selbst in den höchsten Temperaturen des PERROT'schen Ofens. Es hält sich in trockner Luft unverändert, beim Erhitzen verflüchtigt sich ein Teil des Sb, und Al oxydiert sich, aus feuchter Luft und in W. zesetzt es sich unter Bildung von SbH_3. Salzs. l. es auf. — Legierungen mit noch höherem Sb-Gehalt haben wieder niedrigere FF.

Die Legierungen des (Al u. Sb) mit noch anderen Metallen sind teilweise technisch wichtig: (AlNiSb) ist sehr hart, zähe und elastisch, (AlAgSb) mit oder ohne Cu oder Ni ist sehr politurfähig, Aluminiumantimonstahl mit oder ohne Ni, Cr etc. hat ein

aufserordentlich feines Korn, ist sehr hart und zähe und frei von Blasen. (Msc. [4.] **7**. 269—70.) MUHLERT.

Gerhard Krüfs, *Über die Erbinerde.* Die Resultate seiner sehr mühsamen Unterss. über die Erbinerde faſst Vf. folgendermaſsen zusammen. Betrachtet man als Erbiummaterial die Fraktion Er^{III} = 166—168, so gelangt man durch Zerlegung erbinhaltiger Yttererden vermittels successiver Nitratabtreibungen und vermittels der Anilinmethode des Vfs. (S. 462) zu einer scheinbar einheitlichen Erde von ungefähr dem von CLEVE gefundenen Äquivalent. Bei näherer Unters. erweist sich jedoch diese Erde als zusammengesetzt und läſst sich durch HCl-Anilin in Erden mit verschiedenen Äquivalentgewichten zerlegen. Über die wirklichen Bestandteile dieser Erde hofft Vf. demnächst berichten zu können. (ZAnorg. **3**. 353—70. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch. München.) MUHLERT.

Th. Salzer, *Verhalten von Ferriacetatlösung gegen Schwefelsäure.* Während verd. basische Ferriacetatlsg bei tropfenweisem Zusatz von HCl oder HNO_3 klar bleibt, wird die Fl. trübe, sobald man verd. H_2SO_4 zutropft. In diesem Falle entsteht wohl ein Nd. von basischem Ferrisulfat, der frei von Acetat ist, da seine Auflösung in HCl mit Weingeist erwärmt, Bildung von Essigäther nicht wahrnehmen läſst. Vf. hat das Gewichtsverhältnis, in dem die Menge der H_2SO_4 zu jener des Fe_2O_3 im Nd. steht, nicht bestimmt, weil nicht anzunehmen ist, daſs dasselbe ein stets gleichbleibendes ist, und weil bereits mehrere swl. oder unl. Ferrisulfate bekannt sind, in denen auf je 1 Mol. H_2SO_4 1—6 Mol. Fe_2O_3 enthalten sind. Es erscheint nicht durchführbar, das basische Ferriacetat, $Fe^{III}\lessdot^{OH}_{A_2}$, glatt in wl. $Fe^{III}\lessdot^{OH}_{SO_4}$ umzuwandeln, weil dem die Menge der freiwerdenden Essigsäure entgegen wirkt. Diese Rk. zeigt aber immerhin, daſs es selbst unter solch' erschwerenden Umständen möglich ist, in einem basischen Salze die S. bis zu einem gewissen Grade durch eine andere zu ersetzen. (PCH. **34**. 191. 6/4.) PROSKAUER.

S. Jordan, *Die Flüchtigkeit des Mangans.* Vf. hat schon 1878, wie er sagt, den Nachweis geführt, daſs das Mangan bei der Hitze metallurgischer Öfen sich verflüchtige. Diese Angabe ist mehrfach angezweifelt worden, und Vf. verweist daher zur Unterstützung derselben auf die kürzlich (S. 463) mitgeteilten Beobachtungen von LORENZ und HEUSLER. (Cr. **116**. 752—53. [10/4.*].) SACHSSE.

W. F. Hillebrand, *Darstellung und spezifisches Gewicht des krystallisierten Urandioxyds.* UHRLAUB hatte behauptet (Inaug. Diss. Göttingen 1861), daſs das beim Eindampfen der Lsg. von UO_2Cl_2 mit NaCl und NH_4Cl und Glühen entstehende Prod. nicht, wie WÖHLER angab, UO_2, sondern ein N-haltiger Körper sei. Vf. hat die Versuche wiederholt und findet, daſs bei Abschluſs der Luft quantitativ UO_2 entsteht, bei Ggw. von Luft dagegen eine Mischung wechselnder Mengen von UO_2 und UO_3 von brauner bis tief grünschwarzer Farbe. Stickstoffhaltige Körper entstehen nicht. Das D. des reinen UO_2 ist mindestens 10,95, vielleicht noch gröſser. Eigentümlicherweise wurde das höchste D. nicht für reines UO_2, sondern für solches von ca. 79% UO_2 gefunden. Zur Darst. eines ganz reinen Präparates sind Porzellantiegel den Pt-Tiegeln vorzuziehen. (ZAnorg. **3**. 243—48. Lab. Geol. Survey. Washington. November 1892.) MUHLERT.

W. F. Hillebrand, *Ein weiteres Beispiel der Isomorphie von Thonerde und Urandioxyd.* Durch mehrtägiges Schmelzen von U_3O_8 mit Borax erhielt Vf. krystallisiertes UO_2 von sehr hohem D. Bei Zusatz von ThO_2 wurden ThO_2 und UO_2 in wechselnden Mengen enthaltende Krystalle von derselben Form erhalten. Es sind daher UO_2 und ThO_2 isomorph. Die Löslichkeit der Krystalle in Salpeters. nimmt mit steigendem Gehalt an ThO_2 ab. (ZAnorg. **3**. 249—51.) MUHLERT.

T. K. Rose, *Die Verflüchtigung von Gold.* Die Verflüchtigung des reinen Metalls und seiner Legierungen wurde untersucht, indem kleine Stücke von 0,5—2 g unter wechselnden Bedingungen auf einer Kapelle aus Knochenasche in einer Muffel verschieden hoch erhitzt wurden. Die Temperaturen schwankten von 1045—1300° u. wurden entweder thermoelektrisch durch ein Platinrhodiumplatinpaar oder durch das von LE CHATELIER angegebene optische Pyrometer gemessen. Die Verluste an Gold konnten nicht direkt aus dem Gewichtsverlust des Probestückes bestimmt werden, weil die Absorption von Gasen das Gewicht wesentlich beeinflufste. Der Verlust wurde durch Probieren der Könige nach dem Schmelzen ermittelt. Bei Temperaturerhöhung nimmt der Verlust an Gold wesentlich zu und ist bei 1245° viermal so grofs, wie bei 1090°. Ein grofser Verlust tritt beim Erhitzen in einer Kohlenoxydatmosphäre ein, ein geringer in einer Leuchtgasatmosphäre. Eine verhältnismäfsig kleine Menge Gold wird durch die flüchtigeren Metalle entfernt; dagegen übt Kupfer einen starken Einfluſs aus. Leicht flüchtige Metalle schienen auch bei den höchsten Temperaturen nicht vollständig ausgetrieben zu werden. Viel Gold geht bei den Legierungen verloren, die flache Könige auf der Kapelle bilden, während solche, die kugelförmige Könige bilden, nur geringe Verluste erleiden, wiewohl im letzteren Falle die freie Oberfläche gröfser ist, als im ersteren. Ein Strom von Luft oder Gas, der über die Könige streicht, scheint den Verlust nicht zu vermehren, vorausgesetzt, dafs die Oberfläche des geschmolzenen Metalls unverändert bleibt. Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Goldes scheint den Dampfdruck zu erhöhen. (LChS. [16/3.*]; ChN. **67**. 189—90. 21/4.) BODL.

R. C. Maclaurin, *Die Auflösung von Gold in einer Lösung von Cyankalium.* Nach der Ansicht von ELSNER verläuft die Rk. beim Auflösen von Gold in Cyankaliumlsg. nach der Gleichung:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O = 4AuCN.KCN + 4KOH.$$

MAC ARTHUR hat die Notwendigkeit von Sauerstoff für die Auflösung bestritten. Der Vf. findet, dafs die Ggw. von Sauerstoff die Auflösung des Goldes bedingt, und dafs der absorbierte Sauerstoff zu dem gelösten Gold in dem Verhältnis O : 2 Au steht. Die Schnelligkeit der Auflösung variiert mit der Konzentration der Cyankalilösung u. geht beim Übergang von verd. zu konz. Lsg. durch ein Maximum. Dieses Maximum rührt von einer Abnahme der Löslichkeit des Sauerstoffs bei zunehmender Konzentration des Cyankaliums her. (LChS. [16/3.*]; ChN. **67**. 191. 21/4.) BODL.

B. Kosmann, *Über die Entwässerung des Kupferhydroxyds und seiner basischen Salze.* Vf. unterzieht die Abhandlung von SPRING und LUCION über denselben Gegenstand einer Besprechung und tadelt, dafs dieselben die thermochemischen Momente, welche zur Erklärung der gefundenen Thatsachen geführt haben würden, und dieselben voraussehen liefsen, nicht berücksichtigt haben. (ZAnorg. **3**. 371. Januar. Charlottenburg.) MUHLERT.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Nitrokupfer.* Vff. machen genauere Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften dieser schon früher (**92**. II. 447) von ihnen erwähnten Verb. Man reduziert Kupferoxyd mit Wasserstoff oder mit Kohlenoxyd und leitet dann über das Metall bei 25—30° NO_2-Dämpfe. Die Masse wird unter wahrnehmbarer Wärmeentwicklung braun. Durch Wärme, namentlich über 90°, zers. sich die Substanz wieder unter Entwicklung von NO_2. Die früher angegebene Zus. Cu_2NO_2 finden Vff. bestätigt. Die Einw. von W. auf das Nitrokupfer wurde bereits in der früheren Notiz beschrieben. Wasserstoff ist in der Kälte auf das Nitrokupfer ohne Einw., erhöht man aber die Temperatur rasch auf 180°, so bildet sich Ammoniumnitrit und freies Ammoniak. Kohlenoxyd wirkt ebenfalls in

der Kälte nicht ein, in der Wärme entwickelt sich NO_2, und es bleibt reduziertes Cu zurück. Schweflige Säure treibt NO_2 aus und giebt damit die bekannte flüchtige Verb. Trockenes Ammoniakgas wirkt in der Kälte sofort zersetzend. Man beobachtet weifse Nebel von Nitrat und Nitrit und Wasserdämpfe, dann wird die M. glühend, zuletzt bleibt Kupfer und ammoniakalisches Kupferoxyd zurück. Schwefelwasserstoff giebt Schwefelkupfer. (Cr. **116**. 756—58. [10/4.*].) SACHSSE.

Carl Friedheim, *Zur Geschichte der kondensierten (komplexen) anorganischen Säuren.* Vf. weist die Prioritätsansprüche KEHRMANN's (S. 469), betreffend die Theorie und Formeln für die komplexen SS. an der Hand der Litteratur zurück, nimmt diese Priorität übrigens ebensowenig für sich in Anspruch. (ZAnorg. **3**. 254 bis 263. 20/12. 92. Berlin.) MUHLERT.

F. Kehrmann, *Zur Geschichte der komplexen anorganischen Säuren.* Eine Abwehr gegen die Bemerkungen FRIEDHEIM's. Vf. will zwischen „Formel" für komplexe Säuren, deren Aufstellung er für sich in Anspruch nimmt, und „Vorstellungsweise des chemischen Vorganges, welcher zur Aufstellung der Formel geführt hat", unterschieden wissen. (ZAnorg. **3**. 377—79. 13/2. Aachen.) MUHLERT.

Gerhard Krüfs, *Über die Bildung von Sulfosalzen des Vanadins.* Die vom Vf. und OHNMAIS dargestellten sulfovanadins. Salze (A. **263**. 40—72) können auch auf trockenem Wege erhalten werden. Bereits NORBLAD (1874) hat derartige Salze so erhalten bei Schmelzen von unreinem Vanadinmaterial mit Na_2CO_3, S u. Kohle. Vf. fand in den NORBLAD'schen Schmelzen Krystalle wahrscheinlich des Salzes Na_3VS_3O. Das gleiche, wasserfreie Salz erhielt Vf. nun durch Schmelzen von reiner Vanadins. mit Soda und Schwefel, bis der Überschufs des letzteren verdampft war. Durch Ausziehen mit A. und CS_2 wurde das Salz gereinigt. Dasselbe bildet ein rotbraunes, krystallinisches, nicht sehr haltbares Pulver. Zur Darst. von Sulfovanadaten eignet sich jedoch besser die frühere Methode des Vfs. Ammonium- und Kaliumsulfovanadate werden überhaupt beim Schmelzen schon ganz oder teilweise zerstört. (ZAnorg. **3**. 264—66. München.) MUHLERT.

Organische Chemie.

A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen. XIII. Reihe. Mit 14 Figg.* (vgl. **92**. II. 351). 1. *Äthylendiäthyläthylendiaminbromid*, $C_2H_4<\begin{matrix}N(C_2H_5)_2Br\\N(C_2H_5)_2Br\end{matrix}>H_4C_2$, rhombisch mit 0,5293 : 1 : 0,6403; tafelförmig nach dem Brachypinakoid.

2. *Kondensationsprodukt von Toluchinon u. Acetessigäther*, $C_{18}H_{14}O_4$; aus Aceton krystallisiert; F. 173°. Die rhombischen Krystalle mit 0,5841 : 1 : 0,8391 stellen bei oberflächlicher Betrachtung eine einfache rhombische Pyramide dar, sind aber nach oben von einer anderen, wie nach unten begrenzt, sind demnach hemiëdrisch.

3. *Chlorsubstitutionsprodukt des Körpers Nr. 2*, $C_{18}H_{12}Cl_2O_4$, aus Benzol krystallisiert; F. 133—134°. Die nach der Basis tafelförmigen Krystalle sind monoklin mit 1,3865 : 1 : 0,7654; ac = 80° 26′.

4. *Bromsubstitutionsprodukt des Körpers Nr. 2*, $C_{18}H_{12}Br_2O_4$. Die nach der c-Axe kurz prismatischen Krystalle sind oben und unten nur durch 0P begrenzt, weshalb sich die krystallographischen Konstanten nicht vollkommen bestimmen lassen; monoklin mit 1,3807 : 1 : ?; ac = 83° 0′.

5. *Bromadditionsprodukt des Körpers Nr. 2*, $C_{18}H_{14}Br_2O_4$. Die nach der c-Axe meist prismatischen Krystalle sind monoklin mit 0,5354 : 10,6630; ac = 80° 58′.

6. *Angelikasäuredibromür*, $C_5H_8Br_2O_2$; aus Petroläther krystallisiert, F. 86,5—87°. Die meist nur aus Basis, Brachypinakoid und Pyramide gebildeten Krystalle sind

triklin, vielleicht hemiëdrisch, mit 2,7033 : 1 : 1,7622; bc = 106° 14,5′; ac = 104° 37,5′; ab = 75° 16,5′.

7. *Dibromcrotonsäure*, $C_4H_6Br_2O_2$, aus A. krystallisiert, F. 94°. Die dicktafelförmigen bis kurzprismatischen Krystalle sind triklin mit 0,9389 : 1 : 0,8773; bc = 106° 33′; ac = 99° 21′; ab = 71° 5′.

8. *ψ-Tropin*, $C_8H_{15}NO$; aus Benzol krystallisiert. Die nach der c-Axe kurzprismatischen Krystalle sind rhombisch mit 0,8910 : 1 : 0,7631.

9. *Bromisophtalsaures Ammonium*, $C_6H_3Br(COO.NH_4)_2$; aus W. krystallisiert. Die meist nach der c-Axe kurzprismatischen Krystalle sind monoklin mit 1,5030 : 1 : 0,9753; ac = 70° 0′.

10. *Dimethyldiazinplatinchlorid*, $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$, aus W. krystallisiert. Die meist nach dem Klinopinakoide tafelförmigen Krystalle sind monoklin mit 1,5474 : 1 : 0,7632; ac = 71° 26′.

11. *Bromwasserstoffsaures Dimethylpiperazin*, $C_6H_{14}N_2.2HBr$, aus W. krystallisiert. Die nach 0P tafelförmigen Krystalle sind monoklin mit 1,6738 : 1 : 1,9113; ac = 61° 24′.

12. *Dimethylpiperazinphosphat*, $C_6H_{14}N_2.2H_3PO_4$, aus W. krystallisiert. Die nach der c-Axe prismatischen Krystalle sind triklin mit 0,6160 : 1 : 0,9529; bc = 74° 19,5′; ac = 111° 30,5′; ab = 87° 53′.

13. *Weinsaures Dimethylpiperazin*, $C_6H_{14}N_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$; aus W. krystallisiert; F. 242—243°. Die nach (100) tafelförmigen Krystalle sind monoklin mit 0,84565 : 1 : 0,97546; ac = 73° 43′.

14. *Dimethylpiperazindichromat*, $C_6H_{14}N_2.H_2Cr_2O_7$, aus W. krystallisiert. Die Krystalle sind triklin, die Konstanten aber unbestimmbar, weil die Krystalle nur von den drei Pinakoiden begrenzt sind.

15. *Cholesterylbenzoat*, $C_{27}H_{45}.C_7H_5O_2$, aus einer Mischung von A. und Ä. krystallisiert, F. 178°. Die quadratischen Krystalle mit a : c = 1 : 3,6265 sind tafelförmig oder kurzpyramidal.

16. *Monobromcholesterylbenzoat*, $C_6H_4Br.COOC_{27}H_{45}$, aus einem Gemisch von Ä. und A. krystallisiert, F. 136°. Da die rhombischen Krystalle von prismatischem Typus keine Endflächen zeigen, so sind die Konstanten nur zum Teil bestimmbar; 0,7764 : 1 : ?.

17. *Isocholesterylpropionat*, $C_2H_5.COO—C_{26}H_{43}$, aus einer Mischung von A. und Ä. krystallisiert, F. 82°. Die feinen Blättchen gehören nach der Unters. u. Mk. dem monoklinen Systeme an.

18. *Phtalsäurecholesterylester*, $C_6H_4{<}\begin{matrix}COOC_{27}H_{45}\\COOC_{27}H_{45}\end{matrix}$, aus Ä. krystallisiert, F. 182°. Die nach (010) dicktafelförmigen Krystalle scheinen dem monoklinen Systeme anzugehören. (ZKr. **21**. 233—45. 28/3. Berlin.) NIES.

Alex. Crum Brown und **James Walker**, *Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren.* (2. Abhandlung.) In der ersten Mitteilung beschrieben Vff. (**91**. I. 217) das Verhalten der Äthylkaliumsalze der normalen zweibasischen Säuren bei der Elektrolyse ihrer konz. wss. Lsg., wobei als Hauptprodukte die Diäthylester normaler Säuren derselben homologen Reihe entstanden:

$$2C_2H_5OOC.R''.COO— = C_2H_5OOC.R''.R''.CO_2C_2H_5 + 2CO_2.$$

Ein gleiches Verhalten zeigen die entsprechenden Verbb. der gesättigten, sekundären und tertiären Säuren, und gelang so die Synthese der Di- u. Tetraalkylderivate der Bernsteinsäure.

1. Synthese der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren. Äthylkaliummethylmalonatlsg. (150 g in 100 g W.) wurde der Elektrolyse unterworfen, wobei als Hauptprodukt die symmetrische Dimethylbernsteinsäure in zwei isomeren

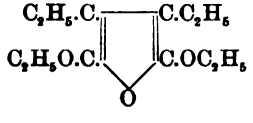
Modifikationen entsteht: a. wl. Säure, $C_6H_{10}O_4$ (F. 193° unter Zers.), *Para-s-dimethylbernsteinsäure;* b. ll. Säure, *Anti-s-dimethylbernsteinsäure*, $COOH.CH(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$ (F. 120—121°, nach BISCHOFF und VOIT, F. 120°, Nadelbüschel).

2. Synthese der symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren. Bei der Elektrolyse des Äthylkaliumsalzes der Äthylmalonsäure entstanden ebenfalls zwei isomere Säuren: a. *Para-s-diäthylbernsteinsäure*, $HOCO.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$ (F. 192° unter Zers., nach BISCHOFF und HJELT, F. 192°, wl. in Bzl.); b. *Anti-s-diäthylbernsteinsäure*, $HOCO.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$ (F. 130°, nach BISCHOFF u. HJELT, F. 129°, ll. in Bzl.).

3. Synthese der Tetramethylbernsteinsäure, $HOCO.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. Es wird zunächst bei niedriger Reaktionstemperatur und unter Anwendung sehr verd. Kalilsg. (8 g KOH in 200 ccm A.). Diäthyldimethylmalonat (100 g in 1,5 l 95%ig. A.) zu Äthylkaliumdimethylmalonat verseift und die konz. Lsg. des letzteren der Elektrolyse unterworfen.

Als Hauptprodukt entsteht hierbei *Tetramethylbernsteinsäure*, $C_8H_{14}O_4$ (F. 195° unter Zers., nach AUWERS und V. MEYER, F. 190—200°, zll. in h. W., swl. in k. W.), resp. deren Ester, welcher mittels rauchender Bromwasserstoffsäure (D. 1,7) verseift wird. Als Nebenprodukt tritt Methylakrylsäure, $C_4H_6O_2$ (F. 14°, resp. 16°) auf. Der auf dem elektrosynthetischen Wege gewonnene Ester der Methylakrylsäure besitzt keinen unangenehmen Geruch, sondern riecht ähnlich wie die Ester der gesättigten einbasischen Säuren.

4. Elektrolyse von Äthylkaliumdiäthylmalonat. Dieselbe führt zu einem neutralen Öl der Zus. $C_{14}H_{26}O_4$, dessen Konstitution noch nicht erkannt ist u. beim Erhitzen (Rohr) mit rauchender Bromwasserstoffsäure unter Verlust von C_2H_6O in einen neutralen Körper der Zus. $C_{12}H_{20}O_3$ (F. 84,5°, monosymmetrische, wasserhelle Krystalle, prismatisch u. tafelförmig, spröde, unl. in W., sl. in h. Bzl., zl. in sd. Lg.), übergeht. Das Verhalten des letzteren entspricht der Furfuranformel:



Als Nebenprodukt tritt bei dieser Elektrolyse Äthylkrotonsäure, $C_6H_{10}O_2$ (F. 41—42°) auf, deren Ester ebenfalls angenehm und nicht übelriechend war. Hinsichtlich der bei obigen Elektrolysen noch eintretenden Nebenreaktionen sind als Oxydationsprodukte an der Anode hauptsächlich Kohlensäure und W. zu erwähnen und ferner die nicht sicher nachgewiesenen niedrig siedenden Ester: Akrylsäureester bei Methylmalonsäure und Crotonsäureester bei Äthylmalonsäure.

5. Produkte aus Sebacinsäure. Bei möglichst niedriger Temperatur (40°) und starker Konzentration liefert die Elektrolyse des Äthylkaliumsalzes der Sebacinsäure als Hauptprodukt den Diäthylester der n-Dekahexandicarbonsäure (K. über 310°, Ausbeute bis ca. 40%), dann in geringerer Menge den Diäthylester der Sebacinsäure und in ganz untergeordneter Menge den Äthylester der ungesättigten Säure, $CH_2 : CH(CH_2)_6CO_2H$.

6. Grenzen der Anwendbarkeit der Elektrosynthese. Ungesättigte Säuren liefern bei der Elektrolyse ihrer Äthylkaliumsalze keine synthetischen Prodd., und sind die auftretenden einfacheren Körper als Oxydationsprodd., resp. Spaltungsprodd. des Amins zu betrachten.

Die aromatischen Säuren verhalten sich wie die ungesättigten Säuren, indem sie an der Anode fast vollständig oxydiert werden.

Das Äthylkaliumsalz der Weinsäure liefert bei der Elektrolyse keine äth. Prodd. und wird an der Anode tiefgreifend zersetzt; dasselbe gilt für das Salz der Dibrombernsteinsäure und für das Äthyl-, resp. Methylkaliumoxalat, so dafs sich demnach die Oxalsäure wie eine Oxysäure verhält.

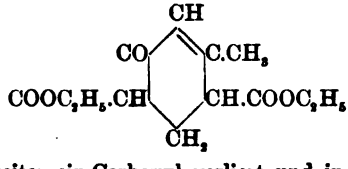
Es scheint demnach, daſs die Methode der Elektrosynthese nur auf die Dicarbonsäuren der gesättigten KW-stoffe der Fettreihe anwendbar ist. Hinsichtlich der Camphersäure, welche gewöhnlich als eine echte zweibasische Säure aufgefaſst wird, nach FRIEDEL jedoch nur eine Carboxylgruppe enthalten soll, ist zu erwähnen, daſs sie bei der Elektrolyse des Äthylkaliumsalzes äth. Produkte liefert und sich daher wie eine gesättigte Dicarbonylsäure der Fettreihe verhält. (A. **274**. 41—71. 8/3. Edinburgh. Royal. Society.) WACHTER.

Aug. Viefhaus, *Über Propylidenessigsäure und Äthylidenpropionsäure.* Vf. war damit beschäftigt, durch Krystallisation des Ca-Salzes der aus Propylidenaldehyd u. Malonsäure erhaltenen Säure die Abscheidung geometrisch isomerer zu versuchen, als die Arbeit von OTT als Dissertation erschien. Nach OTT ist die Säure ein Gemenge von Propylidenessigs. u. Äthylidenpropions. Vf. hat gefunden, daſs aus beiden Säuren dasselbe Lakton entsteht, und daſs OTT's Äthylidenpropionsäure in Wirklichkeit Propylidenessigsäure, seine Propylidenessigsäure aber Äthylidenpropionsäure ist. Es folgt dies aus dem Verhalten gegen $KMnO_4$, wobei neben Oxalsäure Essigsäure, bezw. Propionsäure entstehen. Gleiches Ergebnis hat die Oxydation mit Salpetersäure. (B. **26**. 915—22. 24/4. [17/3.] Leipzig.) WAGNER.

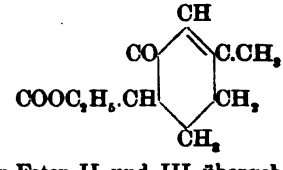
Felix Klingemann, *Notiz über Acetanhydrocitronensäure.* Die von EASTERFIELD und SELL (S. 83) beschriebene *Acetylanhydrocitronensäure* ist vorher vom Vf. dargestellt und untersucht worden (**89**. II. 75). Mehrere Angaben von EASTERFIELD und SELL werden abfällig beurteilt. (LChS. [10/3.*]; ChN. **67**. 191. 21/4.) BODL.

C. Th. L. Hagemann, *Über die Einwirkung von Methylenjodid auf Natracetessigester.* Aus Methylenjodid und Natriummalonsäureester entsteht bekanntlich Dicarboxylglutarsäureester. Analog konnte man mit Natracetessigester Diacetylglutarsäureester erwarten und daraus Diacetylpropan, das einfachste δ-Diketon, in dem beide Carbonyle die Stellung 1,5 haben, also nach stereochemischer Ansicht nahe liegen können, was eine Reduktion des Diketons zu dem Glykol des Dimethylpentamethens, $\begin{array}{c} CH_3.(OH).C\text{——}C(OH).CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ HO.CH_2.CH_2 \end{array}$, ermöglichen würde. Anscheinend entsteht auch der Diacetylglutarsäureester, verliert aber sofort W. u. geht in Verb. I über,

I

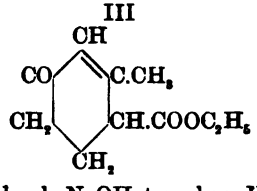


II

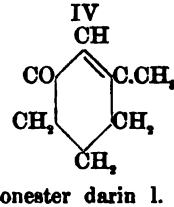


die weiter ein Carboxyl verliert und in die isomeren Ester II und III übergeht. Aus beiden wird durch weitere Verseifung dieselbe Verb. IV gewonnen. Die Ester II

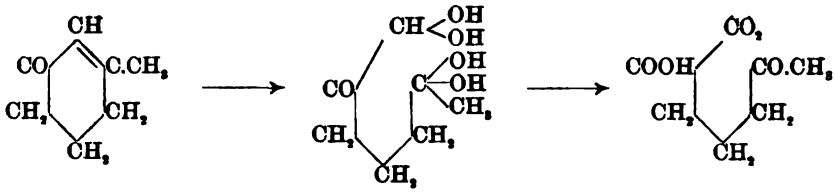
III



IV



und III sind durch NaOH trennbar, II ist als β-Ketonester darin l. u. wird durch CO_2 wieder abgeschieden. Körper IV verbindet sich mit $NaHSO_3$, Phenylhydrazin u. Hydroxylamin, ist indifferent gegen NH_3, wird aus wss. Lsg. durch Ä. extrahiert, durch Salze ausgeschieden und wird durch $KMnO_4$ in der Kälte nach:



unter CO_2-Abspaltung zu γ-Acetobuttersäure oxydiert. *3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen-6-carbonsäureester*, II, $C_{10}H_{14}O_3$, K_{22}. 150—152°; *3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen-4-carbonsäureester*, III, $C_{10}H_{14}O_3$, K_{22}. 148—152°; die Verseifungsgeschwindigkeiten führen zu den Konstanten 0,0088 und 0,000 93, sind also sehr verschieden. *3-Methyl-Δ_2-ketohexenylen*, IV, $C_7H_{10}O$, fl., K. 200—201° (i. D.) D^{20}_4. 0,9714, *Oxim*, $C_7H_{10}NOH$, F. 88—89°, dessen *Chlorhydrat*, $C_7H_{10}NOH.HCl$, F. 158—159°. (B. **26**. 876—90. 10/4. [17/3.] Leipzig. WISLICENUS. Univ.-Lab.) WAGNER.

G. Pulvermacher, *Zur Kenntnis des Formaldehyds* (vergl. **92**. II. 742). Auch mit o-Nitranilin vereinigt sich der Formaldehyd leicht (86%), wenn man das Nitranilin in 5—10% A. löst, erhitzt und den Aldehyd zugiebt. — Alle drei Methylendinitraniline werden durch die verschiedensten Reduktionsmittel gespalten. — In der Hoffnung, ringförmige Kondensationsprodd. zu erhalten, liefs Vf. Formaldehyd auf Amide von Dicarbonsäuren wirken. Oxamid reagiert erst bei 130° unter Bildung von Ammonoxalat, Malonamid und Succinamid liefern sirupöse Prodd., aus Phtalamid entsteht *Methylenphtalaminsäure*, $C_6H_4<^{CON:CH_2}_{COOH}$. (B. **26**. 955—58. 24/4. [13/4.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Wyndham R. Dunstan und **T. S. Dymond**, *Die Isomerie der Aldoxime der Paraffinreihe.* Die bisherigen Verss., eine Isomerie der aliphatischen Aldoxime nachzuweisen, sind hauptsächlich daran gescheitert, dafs dieselben nur in flüssiger Form isoliert wurden. Inzwischen haben die Vff. gezeigt (**92**. II. 38. 355), dafs *Acetaldoxim* zur Krystallisation gebracht werden kann und über seinen F. 46,5° erwärmt, eine Umlagerung in eine nicht krystallisierende Modifikation erleidet. Die Unterschiede in den physik. Eigenschaften der beiden Isomeren sind sehr gering, namentlich ist D. und die magnetische Drehung wenig verschieden. Es wurde geprüft, ob dieselben ein verschiedenes, chemisches Verhalten zeigen, welches gestatten würde, sie in Analogie zu den beiden isomeren Benzaldoximen zu bringen. Diese Verss. werden namentlich dadurch erschwert, dafs die fl. Modifikation nicht rein von ihrer Isomeren dargestellt werden kann.

Mit Essigsäureanhydrid giebt keine Modifikation unter 100° eine erhebliche Menge Acetonitril. Unter Bedingungen, die eine Umlagerung der Isomeren möglichst ausschliefsen, wird das krystallisierte Acetaldoxim in ein fl. Acetylderivat verwandelt, welches so unbeständig ist, dafs es nicht rein dargestellt werden konnte. Bei Dest. auch unter vermindertem Druck zersetzt es sich; durch W. wird es ebenso, wie durch verd. Alkalien in Essigsäure und das Aldoxim gespalten. Wahrscheinlich identisch mit diesem ist ein aus dem flüssigen Aldoxim erhaltenes Acetylderivat. Aus beiden Aldoximen entsteht zuweilen durch Essigsäureanhydrid eine geringe Menge *Hydroxyacetylaldoxim (Diacethydroxamsäure)*, $CH_3C(OH)NO(COCH_3)$, eine feste krystallinische Substanz vom F. 87,5°. — Beide Acetaldoximmodifikationen werden durch HCl in das nämliche krystallisierte Chlorhydrat, $CH_3CH:N.OH.HCl$, verwandelt, welches sehr hygroskopisch ist.

Durch die Einw. von Phosphorpentachlorid bei niedriger Temperatur auf eine äth. Lsg. des festen Aldoxims entsteht ein Produkt, von welchem bei der Hydrolyse 90% in NH_3 und Essigsäure, 10% in Methylamin und Ameisensäure gespalten werden.

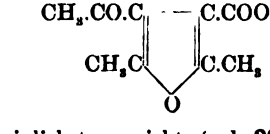
Das flüssige Aldoxim giebt mit Phosphorpentachlorid ein Prod., das sich bei der Verseifung quantitativ und qualitativ ebenso verhält. Mit Phosphorchlorür behandelt, geben beide Isomere nur NH_2 und Essigsäure.

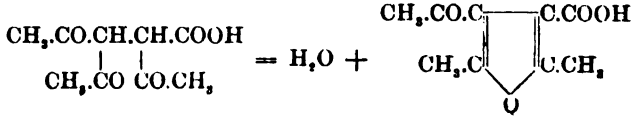
Propionaldoxim, $C_2H_5.CH : NOH$, welches bisher nur als Fl., K. 132°, bekannt war, krystallisiert, wenn man es unter beständigem Rühren auf —12° abkühlt. Die dem Acetaldoxim ähnlichen Krystalle haben F. 22° u. gehen, darüber erhitzt, in eine Fl. über, die erst bei —10° zur Krystallisation gebracht werden kann, wobei das feste Aldoxim entsteht. D. der beiden Modifikationen zeigt nur geringe Unterschiede. Die feste Modifikation wird in äth. Lsg. durch Phosphorchlorid in ein Prod. verwandelt, von welchem 94% NH_2 und Propionsäure, 6% Äthylamin und Ameisensäure liefern. Phosphorchlorür bildet nur NH_2 und Propionsäure. — *Isobuttersäurealdoxim* ist eine bei 139,5% sd. Fl., welche auch bei —80° noch nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Mit Phosphorchlorid behandelt, gehen 60% in NH_2 und Isobuttersäure, 40% in Isopropylamin und Ameisensäure über.

Es geht hieraus hervor, daſs die Einw. von Phosphorchlorid Umlagerung hervorruft, u. daſs die Darst. von zwei Säuren u. zwei Aminen nach BECKMANN's Methode nicht als Beweis für die Existenz zweier stereochemischer Isomeren in dem Ausgangsoxim angesehen werden kann, was HANTZSCH bei einigen Ketoximen behauptete. Die Vff. beabsichtigen deshalb, die beiden isomeren Benzaldoxime einer genaueren Unters. zu unterziehen. (LChS. [16/3.*]; ChN. **67**. 190. 21/4.) BODLÄNDER.

J. Wislicenus, *Über Kondensation von Chloral mit Ketonen; nach Untersuchungen von Th. Kircheisen und Ernst Sattler.* Anläſslich der Mitteilung von KÖNIGS und WAGSTAFFE teilt Vf. mit, daſs aus seinem Laboratorium zwei Arbeiten über denselben Gegenstand 1892 veröffentlicht sind. TH. KIRCHEISEN erhielt aus Chloral und Aceton *Trichloräthylidenaceton*, $CCl_3.CH : CH.CO.CH_3$, fl., K_{120}. 136 bis 140°; das von KÖNIGS schon beschriebene hydratische Chloralaceton u. dessen Oxim (F. 104—106°). Brom bildet aus dem Hydrat die zweifach gebromte Verbindung $C_5H_5Cl_3Br_2O_2$, Nädelchen aus sd. CS_2, F. 117—118°. ERNST SATTLER erhielt aus Acetophenon wie KÖNIGS das Chloralacetophenon (F. 76°), ferner das Anhydrid, $CCl_3.CH : CH.CO.CH_3$, Blätter aus h. 90%ig. A., F. 100°; das Oxim, $CH_3.CH : CH.C(NOH).CH_3$, weiſses Pulver, F. 300° u. Zers.; Dibromür, $CCl_3.CHBr.CHBr.CO.CH_3$. Tafeln aus w. PAe., F. 65—66°. Kohlensaures Natrium bildet aus Chloralacetophenon eine Säure, die mit der Diphenacylessigsäure identisch zu sein scheint. (B. **26**. 908—15. 24/4. [17/3.] Leipzig.) WAGNER.

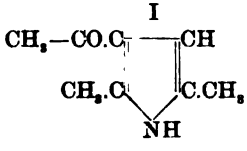
Gaetano Magnanini, *Einwirkung von Acetylaceton auf Brom-aceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat.* In einer früheren, gemeinsam mit SCHEIDT ausgeführten Arbeit des Vfs. (**92**. II. 321) hat derselbe gezeigt, daſs in der Dehydrodiacetyllävulinsäure, $C_9H_{10}O_4$, eine Ketongruppe vorhanden ist, im Einklang mit der nebenstehenden Konstitutionsformel, die Vf. als die wahrscheinlichste ansieht (vgl. **88**. 888). Die hauptsächlichsten Punkte, durch die man diese Konstitutionsformel stützen kann, sind die folgenden: 1. Sie erklärt in genügender Weise die Entstehung der Dehydrodiacetyllävulinsäure bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure unter der Annahme einer intermediären Bildung einer Diacetyllävulinsäure:



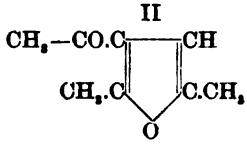


2. In der Dehydrodiacetyllävulinsäure besteht unzweifelhaft eine Ketongruppe. Die Verss., einen zweiten Phenylhydrazinrest einzuführen, waren erfolglos. 3. In derselben Säure besteht ebenso unzweifelhaft ein Carboxyl. 4. Durch Einw. von NH_3 auf Dehydrodiacetyllävulinsäure entsteht unter Abscheidung von CO_2 eine N-haltige Substanz, $C_8H_{11}NO$, die alle Eigenschaften eines Pyrrols hat, und der man die Formel eines α-α'-Dimethyl-β-acetylpyrrols (I) geben muſs, wie Vf. in der vorliegenden Arbeit beweisen will. Die Dehydrodiacetyllävulinsäure muſs daher als eine Monocarbonsäure angesehen werden, die von einem α-α'-Dimethyl-β-acetylfurfuran von der Formel II abstammt.

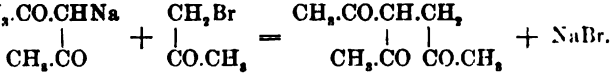
I



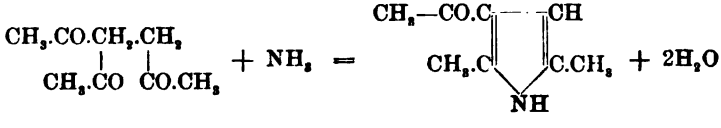
II



Läſst man in alkoh. Lsg. äquimolekulare Mengen von Acetylaceton, Bromaceton u. Na-Alkoholat auf einander wirken, so erhält man ein Prod., das allerdings wegen unerwarteter Schwierigkeiten, die sich seiner Reinigung entgegenstellten, nicht analysiert werden konnte, dessen Bildung aber nach der Gleichung erfolgt:

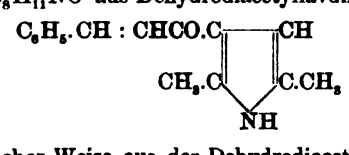


Durch Einw. von Ammoniak auf dieses Diketon entsteht das Pyrrolderivat, $C_8H_{11}NO$.



Dieses Derivat ist identisch mit der Substanz $C_8H_{11}NO$, die durch Einw. von Ammoniak auf Dehydrodiacetyllävulinsäure erhalten wurde. Die Base $C_8H_{11}NO$ (*α-α'-Dimethyl-β-acetylpyrrol*) ist eine wahre Base und giebt ein Chloroplatinat und Chloraurat, die allerdings leicht zersetzlich sind. Auch das Chlorhydrat, $C_8H_{11}NO$. HCl, wird durch W. zers.

Um die Identität des Dimethylacetylpyrrols aus Acetylaceton mit der Substanz $C_8H_{11}NO$ aus Dehydrodiacetyllävulinsäure sicher zu stellen, hat Vf. dieselbe in Cinnamyldimethylpyrrol (s. nebenstehende Formel) verwandelt, indem er das Dimethylacetylpyrrol mit Benzaldehyd und konz. Kalilauge kochte. Die Identität dieser Verb. $C_{15}H_{15}NO$, F. 208,5°, mit der Verb., die sich in ähnlicher Weise aus der Dehydrodiacetyllävulinsäure bildet, wurde auch durch krystallographische Unters. festgestellt.



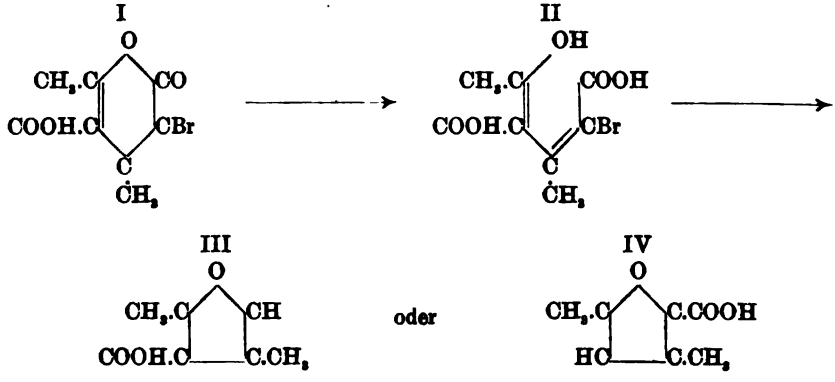
Durch vorstehende Unters. ist also bewiesen, daſs die Dehydrodiacetyllävulinsäure ein Derivat des α-α'-Dimethyl-β-acetylfurfurans ist. (RAL. [5.] **2**. 1. 270 bis 275. [19/3.*].) SACHSSE.

A. von Planta und **E. Schulze**, *Über Stachhydrin*. Es ist (**90**. II. 137) mitgeteilt, daſs aus dem Saft der Wurzelknollen von Stachys tuberifera auſser Glutamin, Tyrosin und Stachyose eine dem Betain ähnliche Base erhalten wird. Man fällt den Saft mit Bleiessig, dann mit H_2SO_4 und schlieſslich mit Phosphorwolframsäure,

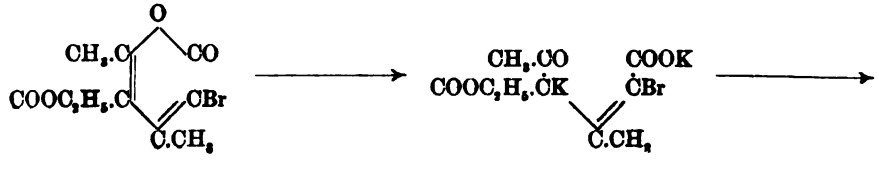
Dieser Nd. wird mit verd. H_2SO_4 gewaschen, abgepreßt und mit kalter Kalkmilch behandelt, filtriert, mit CO_2 gefällt und dann mit $AuCl_3$ fraktioniert gefällt. Erst entsteht ein dunkler Nd., dann ein heller, der durch H_2S zerlegt wird, worauf die Base mit $PtCl_4$ gefällt wird. Gleichzeitig — manchmal aber fehlend — findet sich ein schwerer l., durch Krystallisation zu trennendes Pt-Salz. Man kann auch die Knollen mit 90%igem A. ausziehen, die Lsg. reinigen und mit $HgCl_2$ fällen. *Stachydrin*, $C_7H_{13}NO_2$, F. 210°, die Lsg. reagiert nicht alkalisch (wie Betain); $C_7H_{13}NO_2$. HCl, Prismen, l. in k. A.; $(C_7H_{13}NO_2)_2H_2Pt_6 + 2H_2O$, orangerot, rhombische Prismen, 0,6082 : 1 : 0,82; $C_7H_{13}NO_2$.$HAuCl_4$, gelbe Prismen aus h. W. (B. **26**. 939—42. 24/4. [30/3.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

Franz Feist, *Über den Abbau des Cumalinringes.* Vf. hat früher gezeigt, daß Bromdehydracetsäure beim Ersatz von Br durch Hydroxyl in ein Furfuranderivat übergeht, doch war dies nicht in bekannte Verbb. zu verwandeln.

Vf. hat deshalb Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure) u. ihren Ester bromiert u. gefunden, daß die bromierte Säure zum Teil schon bei der Bildung zerfällt. Der Pyronring wird gespalten, es entsteht eine offene bromierte Dicarbonsäure, die zum Teil CO_2 abspaltet und in eine Furfurancarbonsäure übergeht.

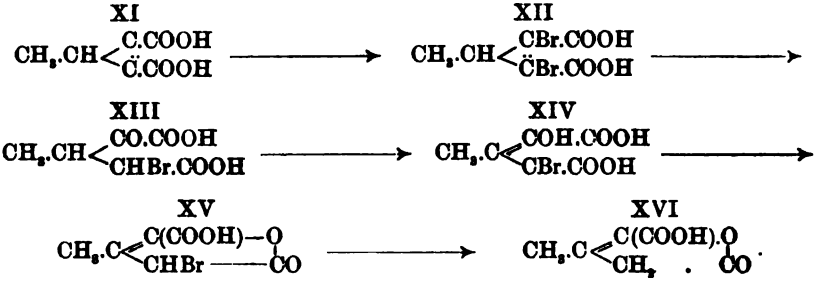


Dasselbe Furfuranderivat entsteht aus der Bromisodehydracetsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur. Der Isodehydracetsäureester liefert, wie bekannt, ein Monobromderivat. Kocht man dies mit KHO, so tritt Verseifung ein, das Br tritt aus, und ein Mol. Essigsäure wird abgespalten, es entsteht eine Dicarbonsäure, $C_6H_6O_4$, F. 200°. Man kann sich die Rk. durch folgendes Schema veranschaulichen:



Vielleicht entsteht der Trimethenylring, statt durch Abspaltung von BrK, durch Austausch von K gegen H, Br gegen OH, so daſs $COOK.CH_2.C(CH_3):COH.COOK$ entsteht und dies W. abspaltet. Dann kann auch die isomere Trimethenylsäure, IX, oder ein Lakton, X, entstehen.

Letzteres liegt nicht vor, wohl aber kann die Säure $C_6H_6O_4$ durch Behandeln mit Br und Reduktion in eine isomere, F. 189°, verwandelt werden. Hierbei wird das Dibromid zunächst ins Monobromid verwandelt, u. dies spaltet HBr ab. Endlich kann auch das oben erwähnte Lakton gewonnen werden durch Behandeln der Trimethenylsäure mit wss. Br nach dem Schema:



Es ist ferner möglich, das Lakton durch Behandeln mit Hydroxylamin in die somere Säure, F. 200°, zu verwandeln. *Bromisodehydracetsäure*, I, $C_8H_7BrO_4$, Blättchen aus Bzl. u. etwas A., F. 161—162°; *α-β-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure*, $C_7H_8O_3$, Blättchen, F. 122°, *K.* 0,001 112; *Bromdimethylpyridoncarbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{12}BrNO_3$, aus Bromisodehydracetsäureester durch NH_3, Nadeln, F. 155°; *Oxydimethylpyridoncarbonsäureester*, $C_{10}H_{13}NO_3$, neben dem vorigen entstehend, F. 118°; *Methyltrimethenyldicarbonsäure*, IX, $C_6H_6O_4$, F. 200°, *K.* 0,058 15, $C_6H_4O_4Ba$, $C_6H_4O_4Ca + 3H_2O$; *Dibrommethyltrimethylendicarbonsäure*, $C_6H_6Br_2O_4$, F. 240° unter Zers.; *s-Methyltrimethenyldicarbonsäure*, VIII, F. 189°, $C_6H_4O_4Ca + 3H_2O$; *Oxalbrombuttersäure*, XIII, $C_6H_7BrO_5$, F. 138—139°; *Laktonsäure*, XVI, $C_6H_6BrO_4$, F. 168°. (B. **26**. 747—64. 10/4. [18/3.] Zürich. Polyt.) WAGNER.

L. Balbiano, *Platopyrazolverbindungen*. (Vgl. **91**. II. 531; **93**. I. 254.) Zur Vervollständigung der Unters. über die Rk. bei mäſsiger Erwärmung der Chloroplatinate der Pyrazolverbb. war der Vers. mit einem Pyrazol erforderlich, das den Imidwasserstoff durch ein Alkoholradikal ersetzt enthielt. Vf. wählte als Ausgangspunkt das 3-5-Dimethylpyrazol und stellte mittels dessen Silberverb. das *1-Äthyl-3-5-dimethylpyrazol* dar. Dasselbe ist eine schwach gelbliche Fl. von Pyridingeruch, l. in A. u. W. Das Chloroplatinat wird erhalten, indem man die Lsg. der Base in rauchender HCl mit wenig überschüssigem Platinchlorid behandelt. Da das Doppelsalz ll. ist, so muſs man eindampfen u. den Rückstand mit A. und Ä. behandeln. Das Chloroplatinat, $[C_3H(CH_3)_2N_2C_2H_5HCl]_2PtCl_4$, krystallisiert aus W. in kleinen, prismatischen

Nadeln von rotgelber Farbe, die bei 173° schm., dabei aber sich schon zers. und in *Dichloroplato-1-äthyl-3-5-dimethylpyrazol*, $[C_3(CH_3)_2N_2C_2H_5]_2PtCl_2$, übergehen, hellgelbes Pulver, unl. in W., wl. in A. und ähnlichen Mitteln.

Es wurde nun weiter das Verhalten des 1-Äthyl-3-5-dimethylpyrazols gegen Natriumchloroplatinat untersucht. Nach längerem Kochen der Lsg. beider Substanzen erhält man ebenfalls die Dichloroplatoverb., obwohl die Rk. nicht ganz vollständig ist, da die Ausbeute zu gering ist:

$$2C_3H(CH_3)_2N_2C_2H_5 + Na_2PtCl_6 = 2NaCl + 2HCl + [C_3(CH_3)_2N_2.C_2H_5]_2PtCl_2.$$

Hierdurch ist bewiesen, daſs die Elimination von 4 Mol. HCl aus den Chloroplatinaten der Pyrazole eine allgemeine Rk. ist. (RAL. [5.] **2**. I. 197—201. [5/3.*].) SACHSSE.

E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Zur Kenntnis der Phlorose.* Im Gegensatz zu HESSE erhielten Vff. ein krystallisiertes Anhydrid, F. 144—145°, die Phlorose hat ferner gleiches Reduktions- und Gärungsvermögen wie Glykose, der F. des Hydrats ist 83°, bei 105° ist es entwässert, u. das Osazon hat die Zus. $C_{18}H_{22}O_4N_4$ u. F. 205°. Phlorose ist also mit Glykose identisch. (B. **26**. 942—43. 24/4. [8/4.] Kersal. Manchester.) WAGNER.

S. Gabriel und **Albert Neumann**, *Umlagerung von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des α-γ-Diketohydrindens.* Aus Phtalsäureanhydrid entstehen bekanntlich mit anderen Säurederivaten Phtalidderivate der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}C=CHX\\CO\end{matrix}>O$. Zur Darstellung dieser Verbb. erhitzt man die Anhydride, z. B. Phtalsäure, 30 g, mit 40 ccm Acetanhydrid und 20 g wasserfreiem Kaliumacetat, wählt also das K-Salz und in groſser Menge und erhält so etwa 50% Ausbeute an Phtalylessigsäure. Erhitzt man diese mit $NaOCH_3$ und Holzgeist, so entsteht das Dinatriumsalz der α-γ-Diketohydrinden-β-carbonsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C=CHCOOH\\CO\end{matrix}>O \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.COOH.$$

(B. **26**. 951—55. 24/4. [10/4.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Robert Otto und **Julius Tröger**, *Notiz über die Entstehung von Diphenylsulfonäthyläther und der entsprechenden Tolylverbindung bei Einwirkung von Kalilauge auf Äthylendiphenylsulfon, bezw. Äthylenditolylsulfon.* Neben dem Alkohol entsteht der zugehörige Äther (Jpr. [2.] **30**. 171—321). (B. **26**. 944—45. 24/4. [8/4.] Braunschweig. Lab. f. synth. u. analyt. Chemie.) WAGNER.

L. Claisen und **O. Manasse**, *Über die Einwirkung des Chlors auf die Isonitrosoketone.* Die Umwandlung der Ketone in Isonitrosoketone geschieht je nach der Natur des Ketons entweder mittels Amylnitrit und Natriumäthylat (bei Acetophenon, Mesityloxyd, Campher) oder mittels Amylnitrit und etwas Salzsäure. Bei letzterer Rk. wird zunächst Amylalkohol und Nitrosylchlorid gebildet, welches dann unter Regenerierung von HCl die Nitrosierung bewirkt:

$$R—CO—CH_2 + NOCl = R—CO—CH=NOH + HCl.$$

Die zurückgebildete Salzsäure verwandelt neue Mengen von Amylnitrit in Nitrosylchlorid.

Bei Anwendung überschüssiger Salzsäure wird diese durch die salpetrige Säure zu Chlor oxydiert, worauf gechlorte *Isonitrosoketone* entstehen. So erhielten Vff. aus Acetophenon, Amylnitrit und rauchender Salzsäure (Überschuſs) bei Eiskühlung in mäſsiger Menge Monochlorisonitrosoacetophenon, $C_8H_6ClO_2N$ (F. 131 bis 132°, perlmutterglänzende Blättchen aus h. Bzl.; wl. in Lg.). Der gleiche Körper

(F. 132°) entsteht beim Einleiten von Chlorgas in eine Chlf.-Lsg. von Isonitrosoacetophenon bis zur Abscheidung von Krystallen und Zusatz von Lg. Bei der Zers. mit Alkalien liefert die Verb. Benzoësäure, aufserdem ist ihre Bildung jener des gechlorten Isonitrosoacetons, CH_3—CO—CCl=NOH (F. 109°, GLUTZ, BARBAGLIA), analog, woraus sich für dieselbe die Formel C_6H_5—CO—CCl=NOH ergiebt. (A. **274**. 95—98. 8/3. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Oechsner de Coninck, *Isomerie der Amidobenzoësäuren.* In dieser Fortsetzung seiner früheren Arbeit (S. 738) teilt Vf. die Löslichkeit der drei Amidobenzoësäuren in Ä. und A. und speziell die Löslichkeit der m-Amidobenzoësäure in verschiedenen Alkoholen, Aceton, Methyljodid, Chlf. etc. u. in W. mit. (Cr. **116**. 758—60. [10/4.*].) SACHSSE.

Ugo Alvisi, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Äthylenchlorhydrin.* Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2OH\end{matrix} + 3C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5N_2H_3.HCl + 2H_2 + \begin{matrix}CH{=}N{-}NHC_6H_5\\CH{=}N{-}NHC_6H_5\end{matrix}.$$

Es entsteht also unter Entwicklung von H und Bildung von Phenylhydrazinchlorhydrat das von FISCHER (B. **17**. 575) durch Einw. von Phenylhydrazin auf Glyoxal erhaltene Osazon. (RAL. [5.] **2**. I. 219—23. [5/3.*].) SACHSSE.

O. Widman, *Über eine neue Methode unsymmetrische Derivate von Phenylhydrazin darzustellen.* (Vorl. Mitteilung.) α-Phenylhydrazinderivate erhält man leicht, wenn man das Phenylhydrazin acetyliert, dann mit einer Halogenverbindung in Benzollsg. behandelt und mit verd. H_2SO_4 verseift. Hierbei tritt nur die Acetylgruppe aus, selbst wenn die zweite eingeführte Gruppe auch ein Säureradikal war. Vf. zählt 16 so dargestellter substituierter Hydrazine auf, deren Beschreibung später erfolgen soll. (B. **26**. 945—48. 24/4. [8/4.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Über einige Substanzen mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff. Amidodimethylanilin* vereinigt sich mit Ketonen selbst bei Ggw. von Alkali nicht, mit Ketonchloriden entstehen Kondensationsprodukte. Verb. CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5) : N.C_6H_4.N(CH_3)$_2$. F. 116°, aus Anisylphenylketonchlorid; *Phenylbenzimidophenyläther*, C_6H_5O.C(C_6H_5) : N.C_6H_5, F. 104°, aus Benzanilidimidchlorid und Phenolnatrium; *p-Tolylbenzimidophenyläther*, C_6H_5O.C(C_6H_5) : N.C_6H_4.CH_3, F. 120°; Verb. C_6H_5O.C(C_6H_5) : N.$COOC_2H_5$, F. 91°, aus Phenolnatrium und dem Chlorid des Benzoylurethans. Das *Benzoylurethan* wurde aus Knallquecksilber (nach SCHOLL) dargestellt, da aus Urethan und Na mit Benzoylchlorid Dibenzoylurethan oder ein isomeres, $C_{17}H_{15}NO_4$, F. 103°, und eine Verb. $C_{17}H_{13}NO_3$, F. 190°, entsteht. Keine der untersuchten Verbb. wurde in stereoisomeren Formen aufgefunden. (B. **26**. 926 bis 929. 24/4. [27/3.] Zürich.) WAGNER.

K. Auwers und **M. Siegfeld**, *Zur Kenntnis der Benziloxime.* Nach MINUNNI u. ORTOLEVA (**92**. II. 906) soll aus α- und β-Benzilmonoxim, und zwar erst beim Erwärmen des trocknen Gemisches auf 110—120° des Benzildihydrazon entstehen. Das ist ungenau, das α-Oxim giebt glatt und leicht *Benziloximhydrazon*, C_6H_5.C(:NOH).C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5, Nadeln aus sd. A., F. 173—174°, β-Oxim bleibt unverändert oder verharzt. Beim Vers., ein Oximhydrazon durch Oximieren von Benzilmonohydrazon darzustellen, wurde nur Triphenylosotriazon erhalten, in das auch das Oximhydrazon unter Wasserabspaltung leicht übergeht. Analog entsteht ein *Benziloximanil*, C_6H_5.C(:NOH).C(:NC_6H_5).C_6H_5, F. 111—112°, nur aus dem α-Oxim. Vff. sehen aber hieraus keine Notwendigkeit, die Ketonnatur des β-Oxims zu bestreiten, besonders weil auch das Monanil des Benzils nicht auf Hydroxylamin wirkt. Die *Haftenergie* der Reste : N.NH.C_6H_5, : NOH, : N.C_6H_5, am Kohlenstoff nimmt in dieser

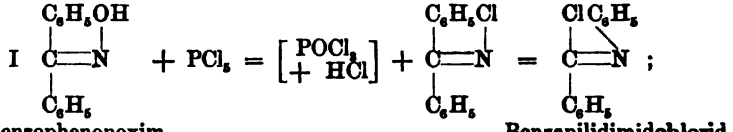
Reihe ab, der Anilinrest wird durch die Oximidogruppe, diese durch den Rest des Hydrazins verdrängt.

Vff. haben weiterhin *Ester der Benziloxime mit zweibasischen Säuren* dargestellt, sie beschreiben die Kohlensäure- und Bernsteinsäureester der Benzilmonoxime, und zwar entstehen aus α- und β-Oxim verschiedene Ester.

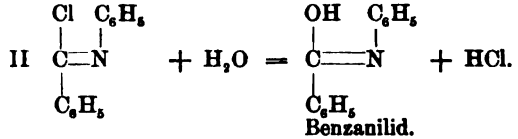
Kohlensäureester, $C_{29}H_{20}N_2O_5$, α F. 122°, β F. 163°, beides Nadeln aus warmem Essigester; Bernsteinsäureester, $C_{32}H_{24}N_2O_6$, beides Prismen aus Chlf.-Lg., α F. 164°, β F. 195°. (B. **26**. 788—95. 10/4. [25/3.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Hantzsch, *Notiz über die Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime.* Die Chlorhydrate beider Formen gehen durch W. in Antialdoxime, durch wss. Alkalicarbonat oder Ammon in Synaldoxime über. Die Chlorhydrate könnte man hiernach für identisch halten, das ist aber nicht der Fall, denn mit überschüssigem, absolut-äth. NH_3 erhält man aus dem Chlorhydrat die zur Darst. verwendete Syn- oder Antiform zurück. W. oder wss. Alkali bewirkt also Umlagerung, wie überhaupt die Umlagerungsfähigkeit der Aldoxime in ihren Chlorhydraten gesteigert scheint. Die Ausführungen von NEF, CLAUS und MINNUNI über die Konstitution der Oxime hält Vf. für nicht der Widerlegung bedürftig. (B. **26**. 929—32. 10/4. [27/3.] Zürich.) WAGNER.

Ernst Beckmann u. Arno Köster, *Zur Umlagerung der Oximidoverbindungen* (3. Abhandlung). *Umlagerung der Benziloxime.* Ketoxime lagern sich nach E. BECKMANN durch folgeweise Behandlung mit PCl_5 u. W. nach folgender Gleichung um:

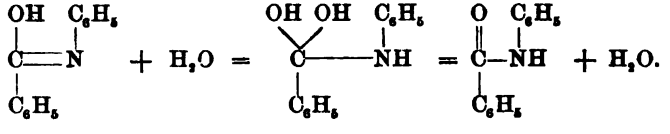


Benzophenonoxim — Benzanilidimidchlorid.



Benzanilid.

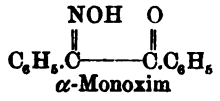
Die entstandene Hydroxylform eines Säureanilids würde durch direkte Atomverschiebung oder durch Anlagerung und Wiederabspaltung von W. in die tautomere Carbonylform übergehen können:



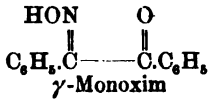
Die Umlagerung von Oximidoverbb. in Anilide gelingt auch u. a. mittels Schwefelsäure, und wurde diese Rk. von HANTZSCH (**91**. I. 408) zur Entscheidung zwischen den Formeln stereoisomerer Ketoxime benutzt.

Nach der Auffassung von VAN'T HOFF, WISLICENUS u. a. soll der Austausch der Hydroxylgruppe besonders leicht gegen das in gröfserer Nähe befindliche organ. Radikal erfolgen. Aus den Umlagerungsprodukten läfst sich hiernach auf räumliche Lagerung der Hydroxylgruppen schliefsen; bei labilen Verbb. kann hierbei vor der Umlagerung ein teilweiser Übergang in das stabilere Isomere erfolgen.

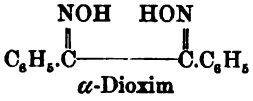
Hinsichtlich der Benziloxime ergeben sich aus den Umlagerungsresultaten folgende Raumformeln:



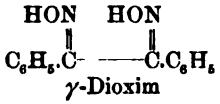
α-Monoxim



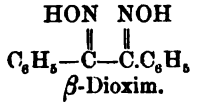
γ-Monoxim



α-Dioxim

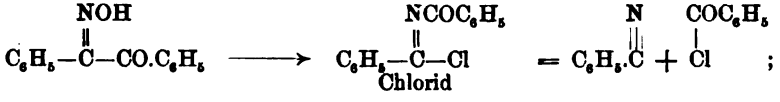


γ-Dioxim

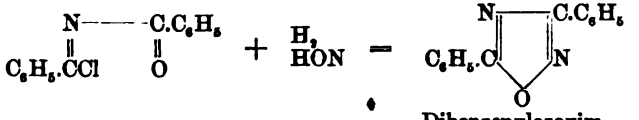


β-Dioxim.

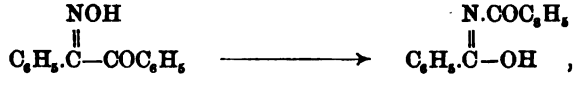
1. α-Monoxim (äther. Lsg.) giebt mit PCl_5 (molekulare Menge) zunächst ein einheitliches Chlorid (dickflüssiges Öl, K. 188°), welches durch Hydroxylamin in Dibenzenylazoxim übergeführt werden kann, aber leicht in Benzonitril und Benzoylchlorid zerfällt. Bei der folgenden hydrolytischen Spaltung oder der Umlagerung mit Schwefelsäure resultieren Benzoësäure u. Ammoniak.



Chlorid



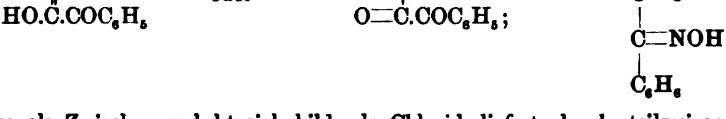
Dibenzenylazoxim.



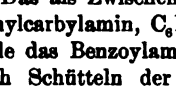
daraus mit $2H_2O$ Spaltungsprodd. $NH_3 + 2C_6H_5COOH$.

2. γ-Monoxim (I) liefert mit PCl_5 u. W. *Benzoylameisensäureanilid* (II) (F. 63°, goldgelbe Nadeln aus 50—60%ig. A.). Durch weitere Einw. von W., resp. H_2SO_4 ergaben sich als Spaltungsprodd. Phenylcarbylamin, Benzoësäure und Ammoniak. Daſs sich im γ-Benzilmonoxim das N-Hydroxyl und das Phenyl vorzugsweise austauschen, entspricht ihrer Nachbarschaft.

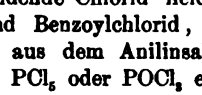
I



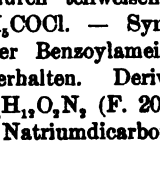
II



oder



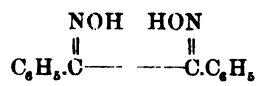
III



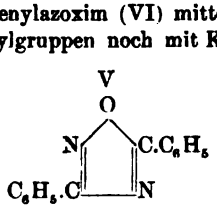
Das als Zwischenprodukt sich bildende Chlorid liefert durch teilweisen Zerfall Phenylcarbylamin, $C_6H_5.N{=}C{=}$, und Benzoylchlorid, C_6H_5COCl. — Synthetisch wurde das Benzoylameisensäureanilid aus dem Anilinsalz der Benzoylameisensäure durch Schütteln der äther. Lsg. mit PCl_5 oder $POCl_3$ etc. erhalten. Derivate des Benzoylameisensäureanilids: a. *Oximidoverbindung* (III), $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (F. 205—206°, flache, spitze Nadeln aus A.), mittels Hydroxylaminsalz und Natriumdicarbonat, isomer mit Benzildioxim. — b. *Acetat* (F. 140°, Krystalle).

3. *α-Benzildioxim* (IV) liefert nach BECKMANN und GÜNTHER Anhydride [Dibenzenylazoxim (V) und Isodibenzenylazoxim (VI) mittels PCl_5, PBr_5, $POCl_3$, P_2O_5 und H_2SO_4], in welchen die Phenylgruppen noch mit Kohlenstoff verbunden sind.

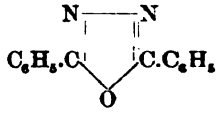
IV



V

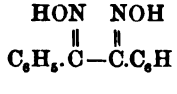


VI

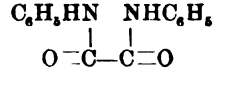


4. *β-Benzildioxim* (VII) lagert sich nach BECKMANN u. GÜNTHER mittels PCl_5 in Oxanilid (VIII) um u. liefert mit Schwefelsäure die p-Disulfosäure des Oxanilids (IX):

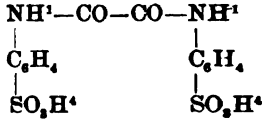
VII



VIII



IX



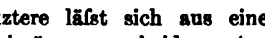
5. *γ-Benzildioxim* giebt mit PCl_5, $POCl_3$ u. H_2SO_4 Dibenzenylazoxim, Benzoylphenylharnstoff oder deren Spaltungsprodd., resp. deren Derivate u. lagert sich unter bestimmten äufseren Einwirkungen in *α*-, unter anderen Bedingungen in *β*-Dioxim um. — Einmaliges Aufkochen von 0,2 g *γ*-Dioxim mit 0,4 g Essigsäureanhydrid führt zu *α-Dioximacetat* (F. 147—148°); Einleiten von HCl-Gas in die äther. Lsg. von *γ*-Dioxim führt dagegen zu freiem *α*-Dioxim.

Erhitzen von *γ*-Dioxim für sich, ferner mit W., A., Alkali bewirkt Umlagerung in *β*-Benzildioxim, ohne dafs ein Auftreten von *α*-Dioxim als Zwischenprod. beobachtet werden konnte. (S. V. MEYER u. K. AUWERS.)

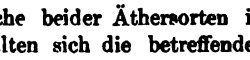
6. Sowohl *α*- als *γ*-Benzildioxim bilden leichter *β*-Dioxim als normales Anhydrid (F. 94°). Während die Verseifung der Acetylverb. nur bei *γ*-Dioxim zu einem Anhydrid führt, zeigt sich bei der Einw. von umlagernden Agenzien insbesondere *α*-Dioxim zur Bildung von (umgelagertem) Anhydrid geneigt. (A. **274**. 1—36. 8/3. [31/12. 92.] Gieſsen u. Leipzig. Physikalisch-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ernst Beckmann und **Arno Köster** (4. Abhandlung), *Über ein basisches Nebenprodukt, welches bei der Benzylierung des Acetoxims entsteht.* Bei der Benzylierung (mittels Natriumalkoholat und Benzylchlorid) des flüssigen Benzaldoxims entsteht wesentlich der Sauerstoffäther (I), bei der Benzylierung des festen Benzaldoxims der Stickstoffäther (II) (giebt mit HCl in Ä., PAe., Bzl. wl. Chlorhydrat):

I



II



Der letztere läfst sich aus einem Gemische beider Äthersorten in Ä. mittels trockener Salzsäure ausscheiden. Analog verhalten sich die betreffenden Sauerstoff- und Stickstoffäthyläther. Bei der Benzylierung des gewöhnlichen Benzaldoxims nach der JAPP und KLINGEMANN'schen Methode (allmählicher Zusatz von C_2H_5ONa zur sd. alkoh. Lsg. des Oxims und Alkylchlorids in molekularem Verhältnis), resultiert auch nicht unerheblich Stickstoffäther, und war anzunehmen, dafs die Alkylierung nach dieser Methode auch bei anderen Ketoximen zu Isomeren führen werde.

E. BECKMANN erhielt in der That bei der Benzylierung von Acetoxim durch Einleiten von HCl in die äth. Lsg. des Prod. ein wl. Chlorhydrat (F. 186—194°. Ausbeute 3%); es lag aber kein isomerer Benzyläther des Acetoxims, sondern *β-β-*

Dibenzylhydroxylamin, $N(C_7H_7)_2OH$ (F. 122—123°, Nadeln aus Lg.) vor. Den gleichen Körper erhielt R. BEHREND bei Benzylierung von Acetoxim nach der gewöhnlichen Methode. Das Auftreten dieses Nebenproduktes beruht vielleicht auf einem Freiwerden von etwas Hydroxylamin und einer selbständigen Benzylierung desselben. Der Vorgang zeigt, daſs ein bei der Alkylierung von Oximen entstehendes Reaktionsprodukt auſser Stickstoffäther auch andere aus äth. Lsg. durch Salzsäure fällbare Körper enthalten kann. (A. **274**. 37—41. 8/3. [31/12. 92.] Gieſsen u. Leipzig. Physik.-Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

P. Th. Müller, *Phtalcyanessigäther.* In einer früheren Arbeit über die Einw. von Phtalylchlorid auf den Natriumcyanessigäther (**91**. II. 16) hat Vf. den Phtalcyanessigäther als weiſses, bei 175° schm. Pulver beschrieben. Weitere Unterss. haben nun gezeigt, daſs dieses Prod. nicht homogen ist, sondern daſs es aus zwei isomeren Verbb. von der Formel des Phtalcyanessigäthers, $C_6H_4.C_2O_2{=}C{<}^{CN}_{CO_2.C_2H_5}$, besteht, von denen die eine bei 140—141° schm., während die andere bei 190—192° schm. Da das leichter schmelzbare Produkt in Bzl. und Chlf. leichter löslich ist, so lassen sich beide Verbb. auf diese Weise trennen. Abgesehen von diesen Unterschieden verhalten sich beide Substanzen ganz ähnlich, und Vf. betrachtet sie deshalb als stereoisomer:

$$CN{-}C{-}CO_2C_2H_5 \qquad\qquad CO_2.C_2H_5{-}C{-}CN$$
$$C_6H_4{<}^{C}_{CO}{>}O \qquad\qquad C_6H_4{<}^{C}_{CO}{>}O$$

Ammoniak verwandelt in der Kälte den Phtalcyanessigäther in symmetrisches *Phtalamid*, das bei 219° unter Entwicklung von Ammoniak u. Umwandlung in *Phtalimid* schm. Mit Phenylhydrazin giebt der Phtalcyanessigäther ein bei 149° schm. *Dihydrazon* von nebenstehender Formel:

$$C_6H_4{<}^{N.NH.C_6H_5}_{C}{>}C{<}^{CN}_{CO_2.C_2H_5}$$
$$N.NH.C_6H_5$$

Bei diesen Rkk. verhält sich der Phtalcyanessigäther, wie ein symmetrisches Prod., bei den folgenden giebt er unsymmetrische Derivate. *o-Carboxylbenzoylcyanessigäther.* Der Phtalcyanessigäther löst sich langsam in der Kälte in Natriumcarbonatlsg. unter CO_2-Entwicklung. Aus der Lsg. wird durch verd. Schwefelsäure die Verb. $C_6H_4{<}^{CO.CH(CN)CO_2.C_2H_5}_{COOH}$ gefällt, F. 121—122°. Dieselbe ist eine zweibasische Säure. Eine Reihe dieser Säure entsprechender Äther erhält man, wenn man direkt den Phtalcyanessigäther mit Natriumalkoholaten behandelt, nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{C{=}C{<}^{CN}_{CO_2.C_2H_5}}_{CO}{>}O + ROH = C_6H_4{<}^{CO.CH(CN)CO_2.C_2H_5}_{COOR}$$

Diese Verbb. sind unl. in W., in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln l. und stellen einbasische Säuren dar, die man mit Natron u. Phenolphtaleïn titrieren kann. Der Methyläther schm. bei 64—65°, sein Silbersalz ist weiſs. Der Äthyläther ist klebrig, das Silbersalz rötlich. Der Propyläther schm. bei 69—70°, der Benzyläther bei 74°.

Der Benzoylcyanessigäther von HALLER zers. sich, mit viel W. gekocht, u. giebt Cyanacetophenon. Die eben erwähnten Äther geben unter denselben Verhältnissen *o-Carboxylcyanacetophenon*, F. 136—138°:

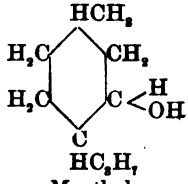
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH(CN)CO_2.C_2H_5\\COOR\end{matrix} + 2\,H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2CN\\COOH\end{matrix} + CO_2 + C_2H_5.OH + ROH.$$

(Cr. **116**. 760—63. [10/4.*].) SACHSSE.

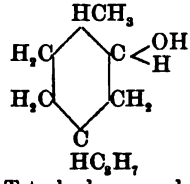
W. R. Hodgkinson, *Eine Magnesiumverbindung des Diphenyls.* Da NH_3 durch Magnesium sehr lebhaft zers. wird, schien es auch möglich, daſs aromatische Amine mit Magnesium behandelt, Metallderivate geben würden. Indessen werden Anilin, Toluidin, Form- und Acetanilid und Phtalanil von Magnesium auch bei 400° noch nicht angegriffen. *Phenylhydrazin* reagiert schon bei 150° mit Magnesium, und die Rk. verläuft unter Umständen mit explosionsartiger Heftigkeit. Es verflüchtigt sich Anilin, Bzl., NH_3 und Stickstoff, während eine metallhaltige Verb. zurückbleibt. Dieselbe ist fest, fast weiſs, nicht flüchtig, wird aber bei Rotglut zers., wobei ein Öl destilliert, aus welchem eine kleine Menge Diphenyl isoliert werden konnte. Läſst man Luft oder Wasserdampf in die h. Retorte treten, so findet Bräunung, oft Entzündung statt. Sd. Bzl. oder Cumol l. eine Metallverb., die sich beim Abkühlen oder Eindampfen teilweise in Form eines braunen, amorphen Pulvers absetzt, welches bei mäſsiger Erwärmung an der Luft sich entzündet und Magnesia und Kohle hinterläſst. Die Substanz enthält wahrscheinlich keinen Stickstoff, die Analysen stimmen nicht überein, aber der höchste Stickstoffgehalt war $1^1/_4\%$. Das Auftreten von Diphenyl bei der Zers. spricht für die Ggw. von Magnesiumdiphenyl. Die Unters. wird fortgesetzt. (LChS. [16/3.*]; ChN. **67**. 191. 21/4.) BODLÄNDER.

Adolph Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* Sie sind wie bei den Hydroterephtalsäuren ausgeführt. Dort war bewiesen, daſs die Tetra- und Dihydroterephtalsäuren je eine oder je zwei doppelte Bindungen enthalten, und gleiches darf für die entsprechenden Cymolderivate angenommen werden. Bei der Phtalsäure war Vf. ausgehend von der ihrer Natur nach bekannten α-Monobromhexahydroterephtalsäure zu der Δ^1-Tetrahydrosäure gelangt und weiter zu den übrigen. Analog war in der Cymolreihe zu verfahren, auch hier muſsten als die einfacheren die Tetrahydroverbb. zunächst erforscht werden.

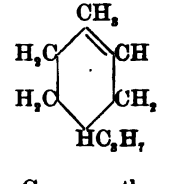
I. Carvolreihe. Zunächst hat Vf. Carvol vollständig reduziert u. so einen gesättigten A., ein Oxymethylpropylhexahydrobenzol erhalten, dessen Struktur wegen der Überführbarkeit des Carvols in Carvacrol und o-Kresol bekannt ist. Carvol hat schon LEUCKART zu Dihydrocarveol reduziert, dessen Acetat, K. 232—234°, durch Addition von HJ u. Behandeln mit Zn-Staub u. Eg., in das vollkommen gesättigte *Tetrahydrocarveolacetat* übergeht. Dieser Alkohol zersetzt sich beim Destillieren, wurde deshalb nach BECKMANN durch Chromsäure ins Keton *(Tetrahydrocarvol)*, K. 222—223° (Carvol 228°) verwandelt, dessen Oxim bei 99—101° schm. Die Disulfitverb. wird schon durch kaltes W. zers. Auch Dihydrocarveol hat Vf. durch Chromsäure aus Dihydrocarvol erhalten, WALLACH hat die Verb. schon ausführlich beschrieben. Durch Reduktion des Tetrahydrocarvols in äth., auf W. geschichteter Lsg. mit W. erhält man reines *Tetrahydrocarveol.* Es riecht nach Orangenblüten und ist, wie erwähnt, undestillierbar, während das isomere Menthol bekanntlich K. 210° und Pfefferminzgeruch hat.



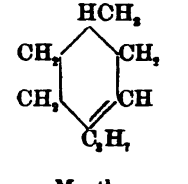
Menthol



Tetrahydrocarveol



Carvomenthen



Menthen

Durch bei 0° gesättigte HBr erhält man das Bromid, daraus beim Erhitzen mit Chinolin, K. 175—176° das *Carvomenthen* isomer dem Menthen. Damit ist nicht nur die Struktur dieser KW-stoffe, sondern auch bewiesen, daſs mit dem OH leichter Wasserstoff austritt, der mit einem Alkyl an Kohlenstoff gebunden ist, als solcher aus einer Methylengruppe. Denn sonst müſsten Menthen und Carvomenthen identisch sein.

II. Gruppe des Limonens. *Limonen* addiert nur 1 Mol. HJ, das durch Zn-Staub und Eg. wieder abgespalten wird. Dagegen ist frisch bereitetes Limonendijodhydrat zu einem ungesättigten KW-stoff reduzierbar der als Hydrobromid gereinigt wurde. Dieses mit Chinolin destilliert, liefert einen KW-stoff, der mit dem Carvomethen identisch zu sein scheint. — Terpineol scheint nach seinem Verhalten gegen Chromsäuregemisch ein tertiärer A., es hat sich in keiner Weise, auch nicht als Acetat oder als Methyläther durch folgeweise Behandlung mit HJ, sowie Zn-Staub und Eg. reduzieren lassen, stets wurde HJ wieder abgespalten. — Die Darst. der *Methyläther der Terpenalkohole* stöſst auf Schwierigkeiten, weil Na und K sehr schwer auf die Alkohole wirken. Vf. löste deshalb Terpineol in 7 Tln. Toluol, gab fl. KNa-Legierung zu — auf 1 Mol. Terpineol 1 Atom K und dessen halbes Gewicht Na — und kochte mehrere Tage, bis die H-Entwicklung aufhörte. (B. **26**. 820—26. 10/4. [30/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

W. Königs und **Julius Hörlin**, *Über die Sulfocamphylsäure.* Vff. haben die Darst. der Verb. etwas abgeändert, so daſs fast das angewandte Gewicht der Campher-säure in Form der Sulfocamphylsäure gewonnen wird. Das von KACHLER zufällig erhaltene saure Pb-Salz läſst sich leicht durch Zusatz von Säure zur neutralen Pb-Salzlsg. erhalten. Während DAMSKY durch Dest. des NH_4-Salzes mit NH_4Cl einen KW-stoff, C_8H_{14}, erhielt, entsteht beim Erhitzen der freien Säure auf 210—220° oder durch überhitzten Wasserdampf bei 170—190° eine schwefelfreie Säure. Sie ist der aus camphersaurem Ba durch W. bei 200° entstehenden Lauronolsäure isomer u. wird Isolauronolsäure genannt, Nadeln aus h., verd. A., F. 135°. Beim Behandeln mit HCl und Methylalkohol, bildet sich ein chlorhaltiger Ä., der zur ursprünglichen Säure verseift wird, die deshalb vielleicht ein Lakton ist, wogegen allerdings die leichte Löslichkeit in kalter Dicarbonatlsg. spricht. — Beim Erhitzen von Sulfocamphylsäure mit Br und W. im Rohr entsteht eine S-freie Säure, F. 181—182°, die noch näher untersucht wird, ebenso die Oxydationsprodukte mit $KMnO_4$ und HNO_3. Durch letztere erhielt KACHLER die Säure, $C_7H_{12}SO_7$, Vff. glauben, daſs die Formel eher $C_6H_{10}SO_7$ ist, weiter erhielten sie hierbei eine zweite Säure, $C_6H_{10}O_8$(?). — Zur Darst. einigermaſsen gegen kaltes W. beständiger *Anhydride von Dicarbonsäuren*, wie Camphersäure und Phtalsäure empfehlen Vff., die Säuren 10 Minuten mit der äquimolekularen Menge Acetanhydrid und einem erbsengroſsen Stück $ZnCl_2$ zu kochen, abzusaugen, mit W., kalter Sodalsg. und wieder mit W. zu waschen. Bei Bernsteinsäure wurde nur abgesogen und auf Thonplatten getrocknet, man erhielt 86% Anhydrid vom richtigen F. (B. **26**. 811—17. 10/4. [27/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Walter Thiel, *Über einige Derivate der Campholensäure.* Bei der Darstellung aus dem Nitril entsteht stets etwas Amid, das nicht weiter zersetzt wird, und das man der Lsg. des K-Salzes durch Ä. entzieht. Beim Kochen der Säure mit W. entsteht stets etwas Campholen, K. 129—130,5°, $n_{14,5}^{\circ}$ 1,4445, wonach es eine Doppelbindung enthält. Die reine trockene Säure giebt mit Br das Dibromür, $C_{10}H_{16}Br_2O_2$, Krystalle aus sd. PAe., F. 96,5—97°, durch $KMnO_4$ und Chromsäure entsteht wahrscheinlich Essigsäure u. eine zweibasische Säure. Diese ist der α-Oxycamphersäure und Camphonsäure isomer u. wird als *Isooxycamphersäure* bezeichnet,

$C_{10}H_{16}O_5$, Prismen aus W., F. 129—130,5°. Durch weitere Oxydation durch CrO_3 geht sie in eine dreibasische Säure über, die *Isocamphoronsäure* genannt wird, $C_9H_{14}O_6$, Prismen aus warmer Salpetersäure (1,2), F. 166—167°. (B. **26**. 922—26. 24/4. [17/4.] Leipzig.) WAGNER.

Fr. Jacobi und **C. Stöhr**, *Über ein Homoconiin (α-Isobutylpiperidin)*. Ein eigentliches Homologes des Coniins war bisher nicht bekannt, Vff. erhielten es aus α-Isobutylenpyridin (STÖHR **90**. II. 880) durch erschöpfende Reduktion mit Na und A.

α-Isobutylpiperidin, $C_9H_{19}N$, K. 181—182° (i. D.) D^0_4. 0,8583, $C_9H_{19}N.HCl$, Nadeln aus Bzl., F. 194—195°; $(C_9H_{19}N)_2H_2PtCl_6$, F. 186—187° unter Zers; $C_9H_{19}N.HJ$, Nadeln oder Prismen, F. 208—209°; $(C_9H_{19}N)_2H_2CdJ_4$, Nadeln oder Prismen aus W., F. 131—132°. Die Base ist inaktiv, enthält aber ein asymmetrisches C-Atom, liegt also in der racemischen Form vor. (B. **26**. 949—51. 24/4. [11/4.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

Edm. White, *Proteïde*. Vf. giebt eine Übersicht über die bekannten allgemeinen Rkk. der Eiweifskörper (Xanthoproteïnreaktion, Biuret-, MILLON'sche Rk. etc.), die Einteilung derselben (Albumine, Globuline etc.) u. über deren Konstitution. (SchwW. **31**. 133—35. 14/4.) SACHSSE.

Adolf Jolles, *Über Entfärbungsversuche an Bernsteinöl*. Zahlreiche Versuche des Vfs. zeigten, dafs das rohe Bernsteinöl durch chemische Agenzien, und zwar weder durch SS., Oxydations-, noch Reduktionsmittel sich nicht bleichen, noch auch seines üblen Geruches berauben läfst. Auch kommt man nicht zum Ziel, wenn man das Öl für sich vorher einer Destillation bei gew. Druck oder im Vakuum unterwirft. Wird dagegen das Bernsteinöl mit Wasserdämpfen übergetrieben, so erhält man ein ziemlich helles, nicht mehr übelriechendes Produkt, welches sich durch Zusatz von 8% Permanganat in saurer Lsg. leicht bleichen läfst. In den höheren Fraktionen des direkt destillierten Bernsteinöls findet sich ein Körper von aldehyd- oder ketonartiger Natur, der mit Disulfit eine krystallisierte Verbindung giebt. (D. **288**. 22—24. Chem.-mikr. Lab. Wien.) MUHLERT.

Patente.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Sulfosäuren des Tolyl- und Xylylrosindulins*. Bei den durch Verschmelzen von Rosindon mit primären Basen entstehenden Farbstoffen der Rosindulinreihe wird die Nuance durch die substituierenden Gruppen in der Weise verändert, dafs p-Tolylrosindulin blauer färbt als Phenylrosindulin, o-Tolylrosindulin gelber, ebenso Xylylrosindulin. Durch Sulfurieren mit konz. Schwefelsäure entstehen schwerlösliche Sulfosäuren, welche jedoch von den analogen Produkten des Patentes Nr. 62 191 und Nr. 62 192 sich dadurch unterscheiden, dafs sie nur durch Einw. von 30% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure in wasserlösliche höher sulfurierte Produkte übergeführt werden. Die letzteren sind gelbrote bis blaurote Farbstoffe von vorzüglichen Färbeeigenschaften und stimmen in ihren Nuancen mit den höher sulfurierten Produkten der obengenannten Patente überein. (Pbl. **14**. 102. DRP. 65 894. 7/12. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 2. Mai 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 21. 24. Mai.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Jean Effront, *Über die chemischen Bedingungen der Wirkung der Diastase* (vgl. vorl. Notiz S. 356). Ein bei der Fabrikation von Stärkezucker aus Mais hinterbleibender Rückstand zeigte die bemerkenswerte Eigenschaft, die Verzuckerung der Stärke durch Diastase zu verstärken. Es beruhte dies, wie Versuche des Vfs. darthun, nicht auf Ggw. anderer Fermente, sondern auf einem Gehalte an Thonerde und Phosphorsäuresalzen u. an Zerfallprodukten von Eiweifssubstanzen, namentlich an Asparagin. Die Vers. wurden mit einem Stärkekleister von D. 1,015 u. Malzaufguſs gemacht unter Zusatz verschiedener Mengen der beregten Substanzen. Die Resultate waren folgende:

Zugesetzte Substanz.	Auf 100 Tle. Stärke.	Maltose auf 100 Tle. Stärke nach Verzuckerung.	
		1 St. 30 Min. bei 50°.	12 St. bei 15°.
Asparagin	0,00	16,4	22,3
	0,01	23,4	65,4
	0,02	32,6	66,2
	0,03	37,8	66,4
	0,04	58,2	66,17
Aluminiumacetat	0,0	—	7,31
	0,025	—	31,62
	0,05	—	59,72
	0,1	—	61,30
	0,2	—	61,93
Phosphorsaures Ammon	0,0	6,1	14,2
	0,02	12,0	„
	0,025	17,2	68,0
	0,05	24,3	„
	0,05	36,2	„

Das Asparagin kann mit dem gleichen Erfolge dem Malzaufguſs oder dem Stärkekleister zugesetzt werden, ebenso das phosphorsaure Ammon, Aluminiumsalze dagegen dürfen nicht dem Malzaufguſs vorher zugesetzt werden, da sie so dessen Wirksamkeit zerstören. Na-, Mg-Salze oder Sulfate nützen nichts, setzen in gröſserer Menge die Wirksamkeit der Diastase herab. Reines Kochsalz begünstigt auch die Wirkung der Diastase nicht, wohl dagegen technisches Salz. Soda wirkt schon in sehr kleinen Mengen hemmend, in etwas gröſseren vernichtend. (Msc. [4.] **7**. 266—69.)

MUHLERT.

M. Arthus und **A. Huber**, *Lösliche und geformte Fermente.* Das Fluornatrium verhindert in einer Menge von 1%, die auf die Einw. der Mikroorganismen beruhenden Zersetzungsprozesse, die vitalen Gärungen, — Fäulnis, Milchsäuregärung, ammoniak. Harngärung — durch seine schon in dieser Konzentration auf die Mikroorganismen wirkenden antiseptischen Eigenschaften. Die durch die Enzyme hervorgerufenen, chemischen Gärungen werden dagegen durch die Ggw. des Fluornatriums nicht im geringsten aufgehalten. Es ist also durch dieses Salz möglich, diese beiden Kategorien

von Gärungen auseinander zu halten, bez. bei einem Gärungsprozesse festzustellen, ob derselbe durch die Wirkung von Mikroorganismen oder Enzymen verursacht worden ist. (Arn. 1892. 651; CBk. **13**. 485. 28/3.) PROSKAUER.

Carl Jung, *Untersuchungen über die Bakterien der Zahncaries.* Vf. hat das Verhalten der bisher beschriebenen Cariesbakterien mehr unter Verwendung fester Nährböden, die ein Aufbewahren bei Brüttemperatur gestatten, geprüft. Die Beschreibungen der einzelnen Spezies sind sehr eingehend und müssen im Original nachgelesen werden. An dem Zerstörungswerk der Zahnsubstanzen beteiligen sich neben den Cariespilzen noch andere säurebildende Mundbakterien. Wo gärungsfähige Kohlehydrate in Retentionsstellen vorhanden sind, werden wohl Cariesbakterien, als auch andere Mundbakterien sich ansiedeln u. S. bilden, die letztere dann entkalkend wirkt. Nicht so, wenn der cariöse Prozeſs weiter fortgeschritten ist, und die Cariespilze in das teilweise erweichte Gewebe eingedrungen sind. Diese brauchen zu ihrer Ernährung Eiweiſsstoffe und Kohlehydrate. Beide finden die Cariesbakterien in genügender Menge vor. Eine Mitbeteiligung der peptonisierenden Mundbakterien ist beim zweiten Stadium der Caries, Auflösen der entkalkten Grundsubstanz, wahrscheinlich. (Diss. Berlin. 20/12. 92.) PROSKAUER.

Ferd. Christmann, *Über die Wirkung des Europhens auf den Bacillus der menschlichen Tuberkulose.* Das Europhen ist als Ersatz des Jodoforms empfohlen worden (**91**. II. 437. 486. 487); SIEBEL, welcher dessen antibakterielle Eigenschaften studierte, hat seine Verss. nicht auf Tuberkelbacillen ausgedehnt. Es wurde das Präparat 1. direkt auf die Kultur gestreut, 2. in ein kurzes Reagierglas gebracht, das in dem hermetisch verschlossenen Kulturglase hing, und 3. als konz. Olivenöllsg. benutzt. Schlieſslich wurde noch tuberkulöses Sputum mit dem Pulver imprägniert und eine Probe bei Zimmertemperatur, die andere bei 38° C. gehalten. Eine energisch abtötende Wirkung entfaltete das Europhen überall da, wo seine Zers., d. h. Abspaltung von Jod, begünstigt wird. Dieses ist aber nicht nur bei direktem Kontakt mit einer wasserhaltigen Unterlage der Fall, sondern auch, wenn das Europhen sich in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre befindet, ohne die Kultur direkt zu berühren. Das Europhenolivenöl bewirkt zwar eine Verminderung der Virulenz, ohne aber bei wochenlanger Einw. eine Abtötung der Bakterien zu vollbringen. Für das Jodoform haben TROJE und TANGL gefunden, daſs seine Lsg. im Olivenöl schon nach drei Tagen, im trocknen Zustande, mit der Kultur verrieben noch nicht sicher in 14 Tagen, wohl aber in 3 Wochen, in Dampfform (Fernwirkung) in einem Monat noch nicht, wohl aber nach 50 Tagen Tuberkelbacillen zu töten vermag. Das Jodoform zeigt also ein gerade entgegengesetztes Verhalten wie das Europhen, woraus man schlieſsen muſs, daſs die Art, wie beide Mittel wirken, doch eine verschiedene sein muſs. (CBk. **13**. 419—26 28/3. [9/2.] Zornhof. i. E.) PROSKAUER.

E. Klein, *Die Anticholeravaccination.* Vf. sucht sucht eine Reihe von Verss., die er an Meerschweinchen angestellt hat, zu beweisen, daſs er mit anderen Bakterien, wie Bac. coli, typhosus, prodigiosus, Proteus vulgaris, Spirill. Finkler, die also mit der Cholera durchaus nichts zu thun haben, bei gen. Tieren einen „choleragiftfesten" Zustand erreichen konnte. Vf. schlieſst daraus, daſs alle diese Mikroben in ihrem Körper ein und dasselbe Gift enthalten; dasselbe muſs man wohl unterscheiden von ihren Stoffwechselprodukten (Ptomaïnen, Albumosen, Toxinen), sowohl hinsichtlich ihrer Natur, als auch ihrer Wirkungsart (PFEIFFER **92**. I. 484). (CBk. **18**. 426—32. 28/2. [18/2.] London.) PROSKAUER.

Langermann, *Untersuchungen über den Bakteriengehalt von auf verschiedene Art und Weise zur Kinderernährung sterilisierter und verschiedentlich aufbewahrter Nahrung zugleich mit den Ergebnissen über ihr Verhalten im Magen selbst.* Bei

der Milchsterilisierung spielt nicht die Luft-, sondern die Kontaktinfektion in den Gefäfsen die verderbliche Rolle. Gieſst man die Milch aus den Sterilisierungsapparaten in nicht sterilisierte Gefäfse, so findet eine lebhafte Entwicklung von Keimen statt, während eine solche nur in sehr geringem Mafse auftritt, wenn man die gekochte Nahrung in demselben lose verschlossenen Kochtopfe bis zum jedesmaligen Gebrauche stehen läfst. Dabei macht es nicht viel aus, ob man Eis oder kaltes W. zum Kühlhalten verwendet. Das SOXHLET'sche Sterilisierungsverfahren giebt, was die Keimzahl anlangt, nicht viel bessere Resultate, als ein gewöhnlicher Milchkocher oder nur das einfache Aufkochen der Nahrung, falls diese nur in dem nämlichen Kochgefäfs aufbewahrt wird. Die gefundenen Differenzen gegenüber den sonstigen Keimmassen sind bei sonstiger, weniger guter Behandlung der Milch verschwindend. Insbesondere für den Keimgehalt des Mageninhaltes hat sich kein hervorstechender Unterschied der untersuchten Methoden, namentlich nicht zu Gunsten des SOXHLET'schen Verf. ergeben. Selbst die Mutterbrust hat in dieser Hinsicht, wenigstens bei Neugeborenen, keinen exceptionellen Vorzug.

Der Keimgehalt im Mageninhalte ist bei Verdauungsstörungen bedeutend erhöht im Vergleich zum gesunden Verdauungstraktus; bei normaler Verdauung wird derselbe sehr vermindert durch den Gehalt des Magensaftes an freier Salzsäure. Diese wirkt, wenn auch in geringerem Mafse antifermentativ, falls sie auf künstlichem Wege in den Magen eingeführt wird, nur scheinen dazu meist viel höhere, als die seither üblichen Gaben nötig zu sein. Das Auftreten von freier HCl ist aber bei künstlich ernährten Kindern infolge der HCl-bindenden Kraft des Caseïns und der Salze in der Kuhmilch gegenüber den Brustkindern bedeutend erschwert. Bei der Säuglingsernährung kommt nicht allein die Infektion mittels der eingeführten Nahrung, sondern auch diejenige von der Mundhöhle aus u. durch den bereits vorhandenen Mageninhalt in Betracht. Bei künstlicher Ernährung kommen im Kindermagen nicht ausschliefslich die spezifischen Milchsäurebakterien vor. Für die Praxis sind bei nicht allzu abnormer Verdauung wohl alle üblichen Milchsterilisierungsverfahren gleichwertig. Bei empfindlich kranken Säuglingen, vielleicht auch in h. Jahreszeit, dürften indessen nur die sorgfältigsten, wie das SOXHLET'sche u. ähnliche Methoden besonders im Auge zu halten sein. (Jahrb. f. Kinderheilk. 1893. 88; CBk. **13**. 439—40. 28/3.) PROSKAUER.

Gamaleia, *Die Wirkung der Verdauungsenzyme auf das diphtheritische Gift.* Gleiche Mengen von etwa drei Wochen alten und filtrierten, mit etwas Thymol versetzten Diphtheriekulturen und von Invertin, Emulsin, Pepsin, Trypsin und Nucleïn wurden bei 35° C. gehalten. Als Kontrolle dienten die gleich grofsen Mengen filtrierter Kulturen mit vorher der Siedehitze ausgesetzt gewesenen Enzymen und unbeschickte Kontrollkulturen. Nach 3—48-stündiger Behandlung bei 35° wurden die Kulturen Meerschweinchen injiziert und aus dem verschieden langen Überleben der Tiere auf die Energie der Wirkung des betr. Enzyms auf das diphtheritische Gift geschlossen. Für die Verss. mit Pepsin wurden die Kulturen angesäuert, nachdem Vf. sich überzeugt hatte, dafs der geringe Säuregrad das Gift nicht zerstörte.

Nur mit Pepsin und Trypsin wurden positive Resultate erhalten; ersteres übt eine energisch vernichtende Wirkung auf das Gift aus. Eine 24-stündige Einw. genügt, um die giftigsten, filtrierten Kulturen ihrer Toxizität zu entkleiden, so dafs das 50-fache jener Menge der angesäuerten, aber nicht mit Pepsin versetzten, filtrierten Kultur von Meerschweinchen vertragen wird, welche sonst die Tiere in 24 Stunden tötet. Indessen gelingt es auch bei einer verlängerten Pepsinwirkung nicht, die Kulturen völlig zu entgiften. Die mit grofsen Dosen der Pepsinkultur geimpften Tiere erliegen nicht der akuten diphtheritischen Vergiftung, sondern gehen unter analogen Erscheinungen zu Grunde, welche das über 60° C. erhitzte Diphtheriegift

(chronische Intoxikation und kachektische Wirkung) hervorzurufen pflegt. Auch Trypsin zerstört das diphtheritische Gift nach einigen Stunden und läßt, selbst bei langem Kontakt, jenen Körper unbeeinflußt, welcher die Kachexie bei den Versuchstieren herbeiführt. Letzterer ist durch A. fällbar und widersteht nicht der Erwärmung bei Ggw. von Alkali. Nach diesen Rkk. wäre das Spaltungsprodukt des diphtheritischen Giftes, das kachektisierende Gift, als ein Nucleïn jener Varietät anzusehen, welche der Trypsinwirkung widersteht, und das unzersetzte diphtheritische Gift gehört demnach augenscheinlich der Reihe der Nucleoalbumine an. (Le Bull. méd. 1892. 188; CBk. **13**. 502—3. 10/4.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Helbig, *Selbstreinigung oder Entgiftung im Boden.* Die Ergebnisse der nach allen Richtungen hin ausgedehnten Bodenforschungen der letzten Jahrzehnte blieben im allgemeinen hinter den Erwartungen in bezug auf praktische Anwendung zurück. Die zahlreichen, zum Teil recht wichtigen Verbesserungen in der Feld- und Forstwirtschaft sind zu weit größerem Teile der Pflanzenphysiologie, als der Bodenkunde zu danken. Ebensowenig befriedigten die Ergebnisse hinsichtlich der Gesundheitspflege; manche der von den Hygienikern neuerdings entdeckten Bodenvorgänge haben sogar geradezu, anstatt Licht in vorher dunkle Beziehungen zu werfen, die Anzahl der Rätsel noch vermehrt. Zu diesen gehört die Entgiftungswirkung, die manche als „Selbstreinigung" des Bodens bezeichnen, und worunter man sowohl das Verschwinden organischer schädlicher Stoffe, als auch organischer Gifte versteht. Hierauf führt man die Wirkung der Sandfiltration, der Bodenfiltration bei der Berieselung u. a. m. zurück. Besonderes Aufsehen erregten die Arbeiten von SOYKA, welcher besonders die Umwandlung der Alkaloide, wie Strychnin, Chinin, Morphin, durch den Boden zuerst zweifellos feststellte. Vf. kommt nun auf die Arbeiten von FALK und OTTO (**92**. I. 227; II. 225. u. **93**. I. 220). Während letztere aber die Bodenwirkung einem Absorptionsvorgang zuschreiben, konnte SOYKA bei der Strychninzersetzung eine Oxydation nachweisen, u. HOPPE-SEYLER vermutete die Ursache der Bodenreinigung in einer Reduktion durch naszierenden Wasserstoff. Für die Absorption scheint das von FALK und OTTO beobachtete Fehlen von Übergängen bei dem Filtrieren von Alkaloidlsgg. durch Boden zu sprechen. Wird das zuerst ungiftige Filtrat infolge von Übersättigung der Bodenschicht oder dergleichen giftig, beispielsweise strychninhaltig, so geschieht dies plötzlich, ohne daß vorher Zwischenstufen, wie NH_3, (was SOYKA annahm), auftreten. Widerspruchsvoll ist ferner bei den FALK-OTTO'schen Vers. auch die Entgiftung einer durch das BERKEFELD'sche Kieselguhrfilter hindurch gesaugten Strychninlsg., während letztere von derselben Infusorienerde in ungebranntem Zustande, obwohl sie fast als keimfrei zu bezeichnen war, fast entgiftet wurde. Die Bepflanzung schien die entgiftende Kraft des Bodens zu steigern, doch waren die bezüglichen Verss. nicht recht beweisend, da Strychnin höhere Pflanzen tötet. Die weitere experimentelle Behandlung dieses Gebietes verspricht wichtige Aufschlüsse über bedeutsame hygienische Fragen (Fäulnis, Verwesung, Leichenwachsbildung im Boden etc.), doch sind die Schwierigkeiten, welche der experimentellen Unters. der Bodenwirkungen entgegenstehen, nicht zu unterschätzen. Hieraus erklärt es sich hinreichend, warum verschiedene Forscher zu den entgegengesetzten Behauptungen, und die sorgsamsten Arbeiter zu den spärlichsten Resultaten kommen. (PCH. **34**. 122—24.) PROSKAUER.

R. Otto, *Zur Entgiftungskraft des Bodens.* Die Abhandlung ist eine Erwiderung auf die gleichlautende Arbeit von HELBIG (s. vorst. Referat), in welcher auf Wider-

sprüche in den Verss. von FALK und dem Vf. (S. 220) hingewiesen wird. Diese betreffen die stark entgiftende Wirk. eines BERKEFELDT'schen Kieselguhrfilters auf Strychninlsg. und die geringe Wirkung von ungebrannter Infusorienerde auf dieselbe Lsg. Diese Widersprüche klären sich aber dadurch auf, dafs es sich bei den Kieselguhrfiltern um eine einmalige Filtration gröfserer Mengen von Alkaloidlsg. handelt, während die Infusorienerde fortgesetzt damit berieselt wurde. Auch das Bedenken, dafs das Strychnin höhere Pflanzen töte, ist ein unbegründetes, wie noch im Gange befindliche Verss. beweisen. Die Pflanzen, z. B. Phaseolus vulgaris, keimen nicht nur im Boden beim täglichen Begiefsen mit solchen Alkaloidlsgg., sondern entwickeln sich auch üppig. (PCH. **34**. 206—7. 13/4.) PROSKAUER.

Löffler, *Untersuchungen über die Klärung der Abwässer in der Kläranlage des Universitätskrankenhauses.* Die Abwässer des Universitätskrankenhauses werden nach dem ROTHE-RÖCKNER'schen System gereinigt. Während des 10-stünd. täglichen Betriebes werden den Abwässern 30 kg Kalk u. 15 kg des ROTHE'schen Patentmittels, in 600 l W. aufgeschwemmt, zugesetzt. Bei dem Zusatz wird nicht die Qualität, sondern die Quantität der Schmutzwässer berücksichtigt, welche letztere ebenso wie die erstere recht erheblich variiert. Der Bakteriengehalt ist von einigen Millionen im ungeklärten W. bis auf einige Tausend im Kubikzentimeter des geklärten W. verringert. Vf. hat Verss. angestellt, wie sich das Verf. bewährt bei alleinigem Kalkzusatz und bei alleinigem Zusatz des Patentmittels. Im ersteren Falle wurde keine völlige Klärung erzielt, und der Schlamm setzte sich schlecht ab. Dabei war das W. geruchlos und die Zahl der Bakterien etwa auf $^1/_3$ vermindert. — Bei alleinigem Zusatz des Patentmittels blieb das W. trübe, entwickelte einen üblen Geruch, und der Schlamm setzte sich als feste, nur nach dem Aufrühren abpumpbare Masse ab. Die Zahl der Bakterien war kaum auf die Hälfte vermindert. Bei der Klärung ohne Chemikalienzusatz war das den Reinigungscylinder verlassende W. trübe, von üblem Geruche und der Bakteriengehalt sogar höher im geklärten, wie im ungeklärten Zustande.

Betreffs der gelösten Stoffe ergab sich folgendes: Bei Verwendung des Patentmittels und Kalkes, sowie von Kalk allein war der Gesamtstickstoffgehalt und das Ammoniak höher im geklärten als im dekantierten ungeklärten W.; beide Bestandteile waren unverändert bei alleinigem Zusatz des Patentmittels und niedriger bei der rein mechanischen Klärung ohne Zusatz.

Nur bei Zusatz von Kalk und Patentmittel gab das Klärverfahren ein befriedigendes Resultat. Wie sehr die Wirkung des die Bakterienzahl beeinflussenden Kalkes durch die Qualität des Schmutzwassers verändert werden kann, erhellt aus der Beobachtung, dafs an einem Waschtage trotz Zusatzes von Patentmittel u. Kalk im geklärten W. eine enorme Anzahl von Bakterien gefunden wurde. Das Klärwasser enthielt noch so viel Seife, trotz des Kalkzusatzes, dafs es beim Schütteln schäumte. Die bakterienvernichtende Wirkung des Kalkzusatzes war mithin durch den Gehalt des Abwassers an Seife völlig paralysiert worden. (Anmerkung: Auch das Patentmittel enthält einen Bestandteil, welcher Kalk bindet u. der desinfizierenden Wirkung entzieht, vgl. PROSKAUER u. NOCHT, **91**. I. 840. D. Ref.) An Waschtagen mufs daher der Kalkzusatz erheblich erhöht werden. Die Hoffnungen, durch Vereinfachung des Verf., namentlich durch Weglassen des Rührwerkes und des Patentmittels, eine Ersparnis bei der Einrichtung und bei dem Betriebe kleinerer Anlagen erzielen zu können, haben sich nach den vom Vf. gemachten Erfahrungen nicht erfüllt. (CBk. **13**. 434—35. 28/3. [3/12.* 92.] Greifswald. Med. Ver.) PROSK.

Löffler, *Über das Tonnenabfuhrsystem in Greifswald.* In Greifswald ist ein von der Stadt selbst in Betrieb genommenes Kübelabfuhrsystem zur Beseitigung der Fäkalien eingerichtet. Die aus 20 mm starkem Eichenholz hergestellten, mit Öl ge-

tränkten Kübel fassen ca. 30 l. Da dieselben promiscue gewechselt werden müssen, mithin jeder Kübelbesitzer nicht denselben Kübel wiedererhält, so müssen die Kübel derart gereinigt werden, dafs nicht etwa Infektionsstoffe durch sie verschleppt werden können. Zu diesem Behufe wird Dampf von ca. 4 Atmosphären in eine Mischbüchse geleitet, in die zugleich aus einem Wasserbehälter auf 52—56° C. vorgewärmtes W. einströmt. Dieses Dampfgemisch strömt mit einer Temperatur von 113° u. 0,8 Atm. Überdruck aus einem der Höhe des Kübels entsprechenden cylindrischen Brausekopf gegen die Innenwandung des darüber gestülpten ausgeleerten Kübels. Bei genauer Innehaltung der genannten Bedingung soll bei einem Wasserverbrauch von 26—27 l in 1 Min. die Innenwand derart gereinigt werden, dafs lebende Keime an derselben nicht mehr nachweisbar sind. Im Laufe der Zeit wurde aber durch bakteriologische Unterss. ein ungenügender Reinigungseffekt festgestellt. Die von KORNSTEDT angestellten Ermittelungen nach der Ursache dieser Erscheinung zeigten, dafs neue Kübel ebenso sicher keimfrei wurden, wie bei den früheren Verss., dafs alte hölzerne, sowie auch eiserne hingegen nicht ausreichend desinfiziert wurden. Um diese letzteren keimfrei zu machen, bedurfte es der doppelten Zeit (2 Min.), mithin der doppelten Wassermenge und Arbeitszeit. Emaillierte eiserne oder innen mit einem Emailanstrich versehene hölzerne Gefäfse waren bereits nach 30 Sekunden desinfiziert. Daher ist für die Desinfektion eine glatte Oberfläche von Bedeutung, und dürfte es sich für ähnliche Einrichtungen empfehlen, für die Fäkalienabfuhr Gefäfse mit glatter und nicht rauher Oberfläche anzuwenden. (CBk. **13**. 435—36. 28/3. [3/12.* 92.] Greifswald. Med. Ver.) PROSKAUER.

August Trapp, *Die Methoden der Fleischkonservierung.* Vf. giebt eine tabellarische systematische Zusammenstellung der Patente über Fleischkonservierung, welche in den meisten Ländern genommen worden sind. Die Zahl der gesammelten Konservierungsmethoden beträgt 664. Der tabellarischen Übersicht folgen einige kritische Bemerkungen über die Hauptgruppen sowohl, wie über einzelne Verff., die zum Teil durch die Ergebnisse eigener Verss. begründet werden. Letztere ergaben bezüglich des Eindringens der Fäulnisbakterien in das Fleisch, dafs dasselbe wesentlich in der Richtung der Bindegewebszüge, und zwar leichter in der Längs- als in der Querrichtung vor sich geht. Sie bestätigen ferner die freilich schon längst bekannte, neuerdings durch die Unterss. von HAUSER, ZAHN, FODOR und TROMBETTA noch weiter sicher gestellte Thatsache, dafs das Fleisch gesunder Tiere im Inneren im allgemeinen als keimfrei zu betrachten ist, und dafs seine Zers. von aufsen ihren Ursprung nimmt und nach innen fortschreitet.

Beim Fleisch der Schlachttiere liegen die Verhältnisse aber darum noch ganz besonders günstig, weil der hauptsächlichste Ausgangspunkt der spontanen Kadaverfäulnis, der Darmkanal und sein Inhalt, beim Schlachten, unmittelbar nach dem Tode, entfernt wird, und damit jede Gelegenheit zum Eindringen von Mikroben auf dem sonst gewöhnlichen Wege vom Darm in die Blutgefäfse und von da in das Innere der Organe fortfällt. Auch dafs der Tod der Tiere durch Verbluten stattfindet, ist ein in dieser Beziehung günstiger, weil die Ausbreitung der Fäulnisorganismen auf dem Wege der grofsen Gefäfse beschränkender Umstand. Für die Frage der Fleischkonservierung ist dies insofern wichtig, als dadurch das ganze Problem sich auf eine Sterilerhaltung der Oberfläche reduziert, indem es im allgemeinen genügen wird, diese vor Zers. zu schützen und auch das Innere der Einw. der Bakterien zu entziehen. Hieraus erklärt sich auch die zum Teil recht erhebliche konservierende Wirkung an sich recht schwacher antiseptischer Methoden, z. B. des bloßen Aufhängens in der Luft, welches bekanntlich auf die einfachste Weise gestattet, bei genügender Ventilation der Lagerungsräume Fleisch einige Zeit hindurch vor Zers. zu schützen. Daraus geht ferner hervor, dafs nur dann ein gutes Ergebnis

erzielt wird, wenn das Fleisch von allen Seiten her dem entwickelungshemmenden Mittel zugänglich ist. Sowie in einer tieferen Spalte Keime sitzen bleiben oder durch festes Aufeinanderliegen zweier mit Fäulniserregern infizierter Aufsenflächen, z. B. beim Aufeinanderpacken mehrerer Fleischstücke in einem gröfseren Gefäfs, gleichsam künstliche innere Fäulnisherde geschaffen werden, an die die oberflächlich wirkenden Mittel nicht gelangen, tritt die Fäulnis dennoch ein.

Ferner berichtet Vf. über Versuche, betreffend die *antiseptische Wirksamkeit einiger Gase und Dämpfe*. Als gut in die Fleischsubstanz eindringende antiseptische Mittel erwiesen sich Carbolsäure-, Amylalkohol-, Toluol-, Pyridin-, Essigsäure-, Paraldehyd-, Äthylenchlorid- nnd Bzl.-Dämpfe, ferner H_2S, A., Zimmtöl, Aceton, NO, Br, Cl, Senföl, Chlf., SO_2, Amylnitrit und am besten Ammoniak. Vorstehende Dämpfe oder Gase sind nach ihrer Wirksamkeit aufgeführt. Bei allen Stoffen, ausgenommen bei der Essigsäure, erwies sich der Abstand des Versuchsobjektes von der Oberfläche der verdampfenden Fl. als gleichgültig; die Dämpfe der konz. Essigsäure wirkten nur bei geringem Abstande von dem Objekte, aber dann sehr kräftig.

Die bisher üblichen praktischen Methoden der Fleischkonservierung beruhen auf folgenden Prinzipien:

I. Wasserentziehung: 1. Luftströmungen: a. Trocknen an der Luft, b. in besonderen Vorrichtungen. — 2. Austrocknen durch stagnierende Luft, deren Feuchtigkeit durch chemische oder physikal. Mittel absorbiert wird, bezw. Auspressen des Fleisches.

II. Kälte: Gefrierenlassen, Lagerung auf Eis, in besonderen Kühlräumen oder Aufbewahren in abgekühlten festen Medien, z. B. Sand.

III. Luftabschlufs: A. Luftdichter Überzug 1. pflanzlichen Ursprungs: Gummilösung, Zucker, Melasse, Sirup, Papierbrei, imprägnierte Gewebe, Kollodium, Harz und Öl; — 2. tierischen Ursprungs: Leim, Gelatine, Hausenblase, Fleischextrakt, Caseïn, tierische Membran, Fett, Walrat; — 3. mineralischen Ursprungs: Gips, Cement, Wasserglas, Calciumborat u. Borfluorid, Salzkrystalle, Teercement, Paraffin, Vaseline, Asphalt, Zinnfolie. — B. Einschlufs in luftdichte Gefäfse, entweder mit vorhergehender oder nachfolgender Keimtötung oder mit nachfolgender Entfernung der Luft, bezw. Ersatz derselben durch andere Gase.

IV. Antiseptika: A. gas- und dampfförmige, 1. anorgan., wie SO_2, CO_2, NO, Cl, NH_3, Ozon, CO und Dämpfe einer besonderen Paste (KHO, $KClO_3$, $KClO$, und Mn_2O_3 enthaltend). — 2. Organ. Gase und Dämpfe: Rauch, A.-Dämpfe, Aldehyd, Ä., Chlf., Eg., Salpeterester, CS_2, Benzin und niedere KW-stoffe, Harzdämpfe. — B. Flüss. Antiseptika: Stark NaCl-haltige Lsg., wss. Lsgg. antiseptischer Gase, Sulfate, Melasse, Phosphate, Fe-Salze, Mg-Salze, Al_2-Salze, Borsäure und Borate, CrO_2, J, SiF_4, H_2O_2; Produkte der trockenen Dest. von Holz und Steinkohle (Kienrufs, Holzessig, Phenole), A., Aldehyd, Glycerin, Essigäther, Chloralhydrat, Essigs. u. Acetate, Weins., Milchs., Ameisens., Gerbs., Salicyls. und Benzoës., Gewürzaufgufs, Kaffeeinfus, Senföl, Thymol, Kaliumxanthogenat, WICKERSHEIMER'sche Fl.

Von den kritischen Bemerkungen zu einzelnen Konservierungsmethoden, soweit dieselben auf eigenen Verss. des Vfs. beruhen, seien folgende hier referiert. I. Zur Konservierung durch Wasserentziehung (88 Patente) wird bemerkt, dafs das an freier Luft getrocknete Fleisch, obwohl Fäulnis nicht eintritt, doch als Nahrungsmittel nicht verwendbar ist, da durch nicht näher bekannte Vorgänge seine Struktur und sein Geschmack so stark verändert wird, dafs es für den Europäer ungenieſsbar ist.

Bei flüssigen Antiseptica hat Vf. das H_2O_2 geprüft. Das Fleisch, welches in eine 5%ige Lsg. desselben gelegt war, nahm bald eine grauweifse Farbe an. Nach 24 Stunden war die Fl. rot wie Fleischwasser, roch wie dieses; nach 48 Stunden trat ein unangenehmer Geruch auf und am dritten Tage deutliche Fäulnis.

Die Kälteverfahren sind durch die Bedingung der Dauer der Abkühlung zur Zeit noch zu teuer und nicht überall anwendbar. — Luftabschluſs durch Überzug giebt unsichere Resultate. Büchsenfleisch hat den Nährwert, aber in den billigeren, für die breite Masse des Volkes in Betracht kommenden Qualitäten nicht den Geschmackswert frischen Fleisches und ist durch seine Verpackung und durch sein rasches Verderben nach Öffnung der Büchsen zu teuer. — Bis jetzt ist noch kein Antisepticum bekannt, welches das Fleisch, bei voller Beibehaltung des Nährwertes und der äuſseren Eigenschaften, ohne durch dauernden Genuſs schädlich zu wirken, mit Sicherheit konserviert. (Diss. Berlin. 17/3.) PROSKAUER.

Mats Weibull, *Zur Verbesserung des Brotes.* 1891 wurde in Malmö über schlecht vergorenes und schlecht gebackenes Brot geklagt. Der Klebergehalt des Roggenmehls betrug 1890 8,13%, 1891 dagegen nur 7,00%. Um das 1891er Brot zu verbessern, erhöhte Vf. entweder den Klebergehalt durch Zusatz von Weizenmehl, oder er erhöhte die Elastizität des Klebers durch Zusatz von NaCl, das denselben Effekt hervorbringt, wie der verbotene Alaun. Schon ein Zusatz von ½% NaCl zum Teige verbesserte das 1891er Brot merklich, fehlerfrei wurde es jedoch erst bei Zusatz von wenigstens 1% NaCl zum Teige, d. h. 1,35% zum Brote. Die Verdaulichkeit der Proteïnstoffe wird dadurch, wie schon STUTZER bewiesen hat, erhöht. Die entstehende NaCl-Lsg. fällt den in W. l. Teil des Klebers aus. — Ebenso wird das Roggenbrot verbessert, wenn man abgerahmte Milch statt W. zur Darst. des Teiges benutzt. Auf 1 kg Mehl genügten 1891 500 g, 1890 640 g.

	W.	Fett.	Verdauliches Eiweifs.	Unverdauliches Eiweifs.	Zucker.	Dextrin.	Stärke.	P_2O_5.
Milch	91,35	0,18	3,32	—	4,40	—	—	0,25
Roggenmehl .	9,88	1,33	8,00	0,13	—	—	80,16	0,21
Milchbrot . .	38,82	0,67	7,06	0,27	4,37	7,46	39,96	0,29
Wasserbrot . .	38,33	0,48	5,99	0,32	1,99	8,04	43,74	0,18

Die Nährstoffeinheit ist im Milchbrot gleich billig wie im Wasserbrot. Milchbrot enthält mehr Säure, 0,20%, als Wasserbrot, 0,10—0,15%, und verliert das W. etwa in gleichem Maſse wie Wasserbrot, schneller wie Schwarzbrot. (ChZ. **17**. 501—2.) HEFELMANN.

F. Filsinger, *Kaffeeglasur.* Als solche war ein höchst gereinigtes Paraffinöl, etwa Paraffinum liquidum der Pharm. Germ. III. verwendet worden. (ChZ. **17**. 498. Dresden.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Jannettaz, *Über die auf der Oberfläche von Krystallen erzeugten elektrischen Figuren.* Der Vf. wiederholte die von WIEDEMANN und SENARMONT angestellten Verss. über den betreffenden Gegenstand und bestätigte im allgemeinen die von den genannten erhaltenen Resultate. Er zog ferner folgende Mineralien zur Unters. heran: *Scheelit, Dolomit, Eisenspat, Hypersthen, Cerussit, Glimmer, Talk, Antimonglanz, Auripigment, Gips, Epidot, Sphen, Diopsid, Tremolith, Wolfram*, sowie *Cyanbariumplatin* u. *Cyanferrokalium.* In weitaus den meisten Fällen liegen die groſsen Axen der elektrischen Ellipsen senkrecht zu den Maxima der Wärmefortpflanzung, woraus übrigens nach dem Vf. nicht direkt auf die Existenz eines Widerspruches zwischen beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten geschlossen werden darf, da es sich bei den elektrischen Kurven um eine rein oberflächliche Fortpflanzung handelt. Bei allen

geprüften Körpern mit ausgesprochener Monotomie liegt, wenn eine zur Spaltung senkrechte Fläche untersucht wird, die grofse Axe der elektrischen Ellipsen senkrecht zur Spaltungsfläche. (Cr. **116**. 317—19. 13/2.*; Sep. v. Vf.) NIES.

H. Baumhauer, *Krystallographische Notizen. Mit drei Figuren auf einer Tafel.* 1. *Gelber Diopsid von Graubünden.* Die Resultate der Unters. werden mit den von VOM RATH, LEHMANN und FLINK gefundenen Zahlen verglichen:

Gelber Diopsid von Graubünden (BAUMHAUER): 1,091865 : 1 : 0,587925; ac = 74° 12′ 15″.

Gelber Augit vom Vesuv (VOM RATH): 1,09213 : 1 : 0,589311; ac = 74° 10′ 9″.

Grüngelber Diopsid von Nordmarken (LEHMANN): 1,092201 : 1 : 0,586885; ac = 74° 13′.

Farbloser Diopsid von Nordmarken (FLINK): 1,09197 : 1 : 0,586935; ac = 74° 12′ 45″.

2. *Deutlich hemiëdrische Binnitkrystalle.* Während HESSENBERG die hemiëdrische Natur der Binnitkrystalle bezweifelt, LEWIS sie zwar als möglich, aber nicht als erwiesen betrachtet hatte, nahm GROTH eine tetraëdrische Hemiëdrie an, was nun BAUMHAUER bestätigt, sowohl durch eine Reihe von Beobachtungen rein hemiëdrisch entwickelter Formen, wie auch durch den Nachweis natürlicher Ätzfiguren hemiëdrischen Charakters.

3. *Über einen Zwillingskrystall von Jordanit.* Wie der Vf. früher nachgewiesen hatte, krystallisiert der Jordanit monoklin u. nicht rhombisch. Jetzt wird noch ein Zwilling nach dem Gesetze: Zwillingsebene + P ∞ gemessen und an ihm die neue Fläche (1.15.$\bar{1}$) nachgewiesen. (ZKr. **21**. 200—209. 28/3. Lüdinghausen.) NIES.

W. C. Brögger, *Sundtit, ein neues Mineral von Oruro, Bolivien. Mit einer Figur.* Das neue, nach dem Grubendirektor L. SUNDT benannte Mineral ist auf einer Silbergrube zu Oruro (auf welcher, ist unbekannt) massenhaft vorgekommen u. als reiches Silbererz ausgebeutet worden. Es ist meist derb, fahlerzähnlich und mit Antimonglanz und Eisenkies vergesellschaftet. In Hohlräumen fanden sich bis zentimetergrofse Krystalle, die als rhombisch holoedrisch mit den Elementen a : b : c = 0,677107 : 1 : 0,445786 bestimmt werden. Über die Winkelwerte der aufgefundenen 21 Formen giebt eine ausführliche Tabelle Auskunft. Eine von G. THESEN ausgeführte Analyse ergab neben sehr geringen Spuren von Zn, Pb u. As die folgenden Werte, die auf die Formel:

$$R'_2Sb_2S_6.2FeSb_2S_6 \quad \text{oder} \quad R'_2Sb_2S_6,$$

worin R'_2 = Ag_2 + Cu_2, resp. = Ag_2 + Cu_2 + Fe ist, bezogen werden.

Cu	Ag	Fe	Sb	S	Summe	D.
1,49	11,81	6,58	45,03	35,89	100,80	5,50.

Es würde sich hiernach um ein Sulfosalz der Sulfosäure $HSbS_2$ handeln. BRÖGGER macht darauf aufmerksam, dafs sich wenigstens entfernte krystallographische Ähnlichkeit mit den Niobaten u. Tantalaten *Columbit* (bei Verdoppelung der c-Axe des *Sundtits*) und *Äschynit* ergiebt:

Columbit	a : b : c = 0,82850 : 1 : 0,88976;
Sundtit	a : b : c = 0,67711 : 1 : 0,89157;
Äschynit	a : b : c = 0,6725 : 1 : 0,4816;
Sundtit	a : b : c = 0,67711 : 1 : 0,44578.

(ZKr. **21**. 193—99. 28/3. [9/12. 92.] Christiania.) NIES.

L. J. Igelström, *Melanostibian, ein neues Mineral von der Manganerzgrube Sjögrufvan, Kirchspiel Grythyttan, Gouvernement Örebro, Schweden.* Das Mineral bildet blätterige Massen, die 1—2 cm breite Adern im Dolomit ausfüllen. Auch mikr.

kleine Krystalle sind beobachtet worden, die auf ein quadratisches oder rhombisches System bezogen werden. Die Werte der Analyse sind so berechnet, dafs die gefundenen Mengen von Fe_2O_3 und Mn_2O_3 als durch Oxydation entstanden angesehen werden. Betrachtet man ferner CaO, MgO und H_2O als fremde Beimengungen, so resultiert die Formel $R^{II}_6Sb_2O_9$, worin $R^{II} = Mn^{II} + Fe^{II}$ ist. Die Analyse (frei von Eisenoxyd und Manganoxyd berechnet) ergab:

Sb_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
37,50	27,30	29,62	1,97	1,03	1,06	98,48.

(ZKr. **21**. 246—48. 28/3. Sunnemo. Schweden.) NIES.

G. Wulff, *Über die Zirkularpolarisation des Lichtes in den Krystallen des wasserfreien Kaliumlithiumsulfats.* Während schon früher (**90**. II. 73) der Vf. die Existenz dieser besonderen optischen Eigenschaft am $KLiSO_4$ behauptet hatte, war es TRAUBE (JM. 1892. **2**. 58) nicht gelungen, sie an dem genannten Salze zu beobachten. WULFF teilt nun mit, dafs auch ihm gelegentlich dieses Fehlen der Zirkularpolarisation vorgekommen sei, dann habe es sich aber um zwei nach der Basis zerwillingte Krystalle gehandelt, von denen der eine rechtsdrehend, der andere linksdrehend gewesen sei, wodurch sich die zirkularpolarisierenden Wirkungen aufgehoben hätten. (ZKr. **21**. 255—56. 28/3. Warschau.) NIES.

J. W. Retgers, *Über ein reguläres wasserfreies Calciumnitrat.* Während von $PbN_2O_6.BaN_2O_6$ u. SrN_2O_6 es schon bekannt war, dafs sie im wasserfreien Zustande tesseral krystallisieren, ist es dem Vf. jetzt auch gelungen, vom CaN_2O_6 die wasserfreie Modifikation dadurch herzustellen, dafs er das Salz mit $4H_2O$ bei ca. 150° auf dem Objektglase schmilzt. Bringt man die erkaltete undurchsichtig gewordene Substanz u. d. Mikr., so wird die Masse bald durch Anziehung von W. etwas flüssig, in welcher Fl. dann mkr. kleine Oktaeder, die vollkommen isotrop sind, schwimmen. Ob, wie bei den anderen Gliedern der isomorphen Gruppe, auch hier Tetartoedrie vorliegt, liefs sich bei der Kleinheit der Krystalle nicht entscheiden. (ZKr. **21**. 257. 28/3. Haag.) NIES.

G. Strüver, *Über die Mineralien des Granits von Alzo.* Die bisher nicht beschriebene Lokalität von Alzo am Lago d'Orta bietet weitgehende Analogien mit dem weifsen Granit von Baveno dar. Im Gesteinsgemenge werden Quarz, Orthoklas, Plagioklas und bräunlichschwarzer Biotit, daneben zers. Magnetkies beobachtet, in Drusen folgende 12 Mineralien: 1. *Quarz;* 2. *Hyalit;* 3. *Orthoklas*, etwas zersetzt, selten in einfachen Krystallen, meist in Zwillingen nach dem Bavenoer, Manebacher u. Karlsbader Gesetz; 4. *Oligoklas*, der nach Analogie mit dem Bavenoer Vorkommen wohl Albit sein dürfte; 5. *Biotit;* 6. *Chlorit;* 7. *Axinit;* 8. *Flufsspat;* 9. *Apatit*, dessen Formen genauer beschrieben werden; 10. *Laumontit;* 11. *Kalkspat;* 12. *Magnetkies, Eisenkies, Arsenkies, Kupferkies.* (RAL. **92**. I. 361—66. [4/12.*] Rom.) NIES.

A. Gobantz, *Das Silbererzvorkommen auf der Insel Milos.* (BHZ. **52**. 123—24. 14/4. — C. **92**. I. 955.) BODLÄNDER.

C. de Stefani, *Über die krystallinischen u. paläozoischen Gesteine auf Corsika.* Die Arbeit giebt als Resultat einer Exkursion eine gedrängte Übersicht über die Gesteine Corsikas ohne eingehendere Unters., namentlich auch ohne Analysen. Älteste Bildungen sind *Granitite*, daneben Hornblende führende Gesteine seltener, *Kugeldiorite* nur als ganz lokale Erscheinungen. Inmitten des Granits treten *Quarzporphyre* (auch *Pechstein*) auf; nach oben stellen sich *chloritische Gneifse* ein. Hierher zählt auch ein Gestein, das mit dem auf der geologischen Karte Frankreichs als *Granulit* bezeichneten identisch ist, diesen Namen aber nach dem Vf. mit Unrecht trägt: derselbe bringt es vielmehr mit GASTALDI's *Apenninit* in Verbindung, macht aber darauf aufmerksam, dafs dieser Forscher sehr verschiedenes Material diesem Sammel-

namen unterordnet. Die obere Zone der krystallinischen Gesteine bilden vorwiegend *Glimmerschiefer* mit weifsem Glimmer, seltener Verwandte der chloritischen Gneifse; häufig sind mineralogisch schwer definierbare grüne metamorphische Gesteine, denen *Cipolline* eingelagert sind. Am Schlufs der Arbeit wird das Alter der paläozoischen Gesteine diskutiert. (RAL. **92**. I. 394—98.) NIES.

Grebe, *Der Kohlenfund in der Eifel.* In der Grauwackenformation der Eifel fanden sich in einem Schurfschacht bei Neunkirchen zwei fast saiger stehende Streifen kohligen, als Brandschiefer bezeichneten Materials von 6—15 cm Dicke. Bei 9 m Tiefe erreichte ein Fundflötz 75 cm Mächtigkeit, und die Kohle war anthracitreicher. Die Kohle brennt für sich mit lebhafter Flamme und hinterläfst 15—20% Asche und Schlacke. Bei 14 m finden sich mürbe, sandige, sehr dunkle Schiefer- und Lettenschichten, die reich an Pflanzenresten sind, in die Kohle eingelagert. Die Bauwürdigkeit des Flötzes kann erst nach weiterem Abteufen des Schachtes festgestellt werden. Bauwürdige Kohlenflötze sind bisher aus der Grauwackenformation nicht bekannt. (Köln. Ztg.; BHZ. **52**. 127—28. 14/4.) BODLÄNDER.

C. H. Bothamley, *Die Mineralwässer von Askern in Yorkshire.* Die seit lange als Heilquellen gegen Rheumatismus u. Hautkrankheiten angewendeten Wässer entspringen auf moorigem Boden und enthalten Calciumcarbonat, Silikat und Sulfat, Magnesiumsulfat, Chlornatrium und Natriumsulfat, viel H_2S, viel Humussubstanz, kleine Spuren Jod und Lithium, kein Brom u. Kalium. Es sind Oberflächenwässer, die an vier Stellen gefafst sind. (LChS. [16/3.*]; ChN. **67**. 190—91. 21/4.) BODL.

C. H. Bothamley, *Notiz über die Verteilung von sauren und alkalischen Radikalen in einer Calcium, Magnesium, Carbonate und Sulfate enthaltenden Lösung und über die Zusammensetzung von Mineralwässern.* Bei der Unters. der Mineralwässer von Askern zeigte sich, dafs der nach Verjagung der freien CO_2 entstandene Nd. fast reines Calciumcarbonat war mit nur Spuren von Magnesium, wiewohl die Lsg. viel Magnesium enthielt. Besondere Versuche ergaben, dafs ein Überschufs von frisch gefälltem Magnesiumcarbonat den Kalk vollständig aus einer von CO_2 freien Lsg. von $CaSO_4$ ausscheidet, während das Umgekehrte bei Anwendung von Magnesiumsulfat u. Calciumcarbonat nicht stattfindet. Werden Lsgg. von Calciumdicarbonat und Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid gemischt, und wird die freie CO_2 durch Erwärmung oder Durchleiten von Wasserstoff verjagt, so enthält der Nd. nur Spuren von Magnesium. — Läfst man die Frage nach der elektrolytischen Dissociation aufser Betracht, so ergiebt sich, dafs in Lsgg., die CO_3, SO_4, Ca und Mg enthalten, der Schwefelsäurerest vorzugsweise an Magnesium gebunden sein mufs. Diese Ansicht wird bei den Wässern von Askern durch deren therapeutische Wirkung gestützt. (LChS. [16/3.*]; ChN. **67**. 191. 21/4.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

John Landauer, *Die ersten Anfänge der Lötrohranalyse.* Aus den Ausführungen des Vfs., die sich wesentlich gegen sehr unrichtige Behauptungen in dem Ross'schen Buch: „Über das Lötrohr" (Deutsch von KOSSMANN), richten, sei hervorgehoben, dafs nach wie vor ENGESTRÖM als erster Vf. eines Leitfadens der Lötrohranwendung in der Mineralogie zu gelten hat, und dafs vorher CRONSTEDT es zuerst in allgemeinen Gebrauch genommen hat. Die prinzipielle Verschiedenheit der beiden Lötrohrflammen erkannte zuerst SCHEELE. (B. **26**. 898—908. 24/4. [25/2.] Braunschweig.) WAGNER.

Ch. M. van Deventer und **B. H. Jürgens**, *Über die Anwendung der Schäffer'schen Nitritreaktion auf die Untersuchung des Trinkwassers.* Die Vff. halten die Rk. für ebenso empfindlich wie die Jodkaliumstärkereaktion, aber für weniger beeinflufst

durch den Gehalt des Wassers an H_2O_2 und atmosphärischer Luft. Zweckmäfsig arbeitet man mit grofsen Wassermengen (1 l), sperrt die Luft durch Überschichten mit flüssigem Paraffin ab und macht Kontrollversuche mit reinem Wasser. Auch scheint die Ggw. organ. Substanzen die Rk. nicht so zu trüben wie die Jodstärkerk. (B. **26**. 932—39. 10/4. [28/3.] Amsterdam. Univ. Lab.) WAGNER.

Ch. M. van Deventer, *Berichtigung zur Mitteilung über die gasometrische Bestimmung von Nitriten mittels der Schäffer'schen Reaktion* (vergl. S. 780). Die Korrektion für die Löslichkeit des Stickoxyds in der Salzlsg. beträgt nicht 5, sondern nur 3%. (B. **26**. 958—59. 24/4. [10/4.] Amsterdam.) WAGNER.

Edgar F. Smith und **J. Coleman Saltar**, *Elektrolytische Trennungen.* SMITH und FRANKEL haben (**90**. II. 267) festgestellt, dafs *Kupfer* frei von *Wismut* nur aus einer Cyankalium enthaltenden Lsg. der Citrate elektrolytisch ausgeschieden werden kann. Dem steht die Angabe von CLASSEN entgegen, dafs auch aus salpetersaurer Lsg. bei bestimmter Stromstärke eine elektrolytische Trennung des Kupfers vom Wismut möglich ist. Die Vff. haben deshalb nochmals Mischungen von Kupfer und Wismut in verschiedenen Verhältnissen bei wechselnden Mengen freier Säure u. verschiedener Stromstärke der Elektrolyse unterworfen, aber immer gefunden, dafs die Hauptmenge des Wismuts sich mit dem Kupfer an der Kathode ausscheidet; zuweilen geht ein Teil des Wismuts als Superoxyd an die Anode. Dieses Verhalten verhindert auch die elektrolytische Trennung des Wismuts vom Blei in salpetersaurer Lsg., da das Bleidioxyd immer mit Wismutsuperoxyd verunreinigt ist. Aus salpetersaurer, Cu, Bi und Pb enthaltender Lsg. gehen kleine Mengen Bi vollständig mit dem Cu an die Kathode, bei gröfseren Mengen Bi wird ein Teil davon mit dem Blei an der Anode niedergeschlagen. (JACh. **7**. 128—33. März. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Fr. Rüdorff, *Antwort auf Herrn Classen's Bemerkungen.* Vf. weist die Antikritik CLASSEN's (S. 501) zurück. (ZAnorg. **3**. 370.) MUHLERT.

Th. Salzer, *Verwendung von Boraxlösung bei der Acidimetrie.* Der Vorschlag, Borax als Grundlage für die Acidimetrie zu verwenden (vgl. RIMBACH, S. 581), ist bereits von MOHR gemacht worden. Vf. empfiehlt hierfür eine $^1/_{10}$-Normalboraxlsg. (19,1 g chem. reinen Borax im Liter) und Lackmus als Indikator; 1 ccm der Lsg. entspricht $^1/_{10000}$ g Mol. einer einbas. S. Es ist nicht zu fürchten, dafs dem gewöhnlichen, prismatischen Borax mit 10 Mol. W. auch oktaedrischer Borax mit 5 Mol. H_2O beigemischt wäre; um sicher zu gehen, kann man den Glühverlust des Borax bestimmen oder das Salz aus der dreifachen Menge h. W. umkrystallisieren. Da die Borsäure nicht ganz ohne Einfluſs auf Lackmus ist, indem ihre konz. Lsg. ähnlich wie CO_2 auf den Farbstoff wirkt, so wird man die Titrierung nur in sehr starker Verd., in welcher der Übergang von zwiebelrot in weinrot oder umgekehrt unverkennbar ist, vornehmen. Auch Weins. und Citronens. läfst sich mit Boraxlsg. acidimetrisch bestimmen. (PCH. **34**. 205—6. 13/4.) PROSKAUER.

Alfred J. Moses und **J. S. C. Wells**, *Schnelle qualitative Untersuchung von Mineralsubstanzen.* Das unter hauptsächlicher Verwendung von Lötrohrreaktionen aufgestellte Schema für die Unters. auf alle Elemente enthält nichts wesentlich neues und läfst sich im Auszuge nicht wiedergeben. (JACh. **7**. 154—64. März.) BODL.

J. Kenneth Mackenzie, *Absorptionsgefäfs für Schwefelbestimmungen.* Um das Loslösen des Absorptionsrohres für H_2S nach jeder S-Bestimmung im Eisen zu ersparen, hat das Rohr am Boden einen durch einen Glashahn verschliefsbaren Ansatz, durch welchen die Absorptionsflüssigkeit abgelassen werden kann. (JACh. **7**. 134. März.) BODLÄNDER.

C. B. Dudley und **F. N. Pease**, *Methode zur Bestimmung von Phosphor im Stahl.* Man l. in einem Erlenmeyerkolben 1 g Stahl in 75 ccm HNO_3, D. 1,15, kocht nach beendeter Auflösung eine Minute, fügt 10 ccm Permanganatlsg. hinzu, kocht, bis sich Mangansuperoxyd ausscheidet, setzt krystallisierten phosphorfreien Eisenvitriol hinzu, bis sich die Fl. klärt, erwärmt auf 85° und setzt 75 ccm einer Molybdatlsg. von 27° hinzu. Darauf verschliefst man den Kolben mit einem Kautschukstöpsel, klemmt ihn in den in der Fig. 83 gezeichneten Kasten zwischen eine am Boden befindliche Kautschukplatte und die Feder, die den Stöpsel festhält, und schüttelt mittels der Schüttelvorrichtung 5 Minuten, wobei man Sorge trägt, dafs sich die Fl. nur langsam abkühlt. Dann läfst man 5 Minuten stehen, filtriert, wäscht

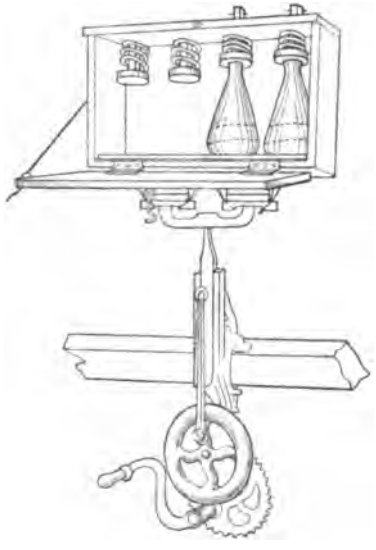


Fig. 83.

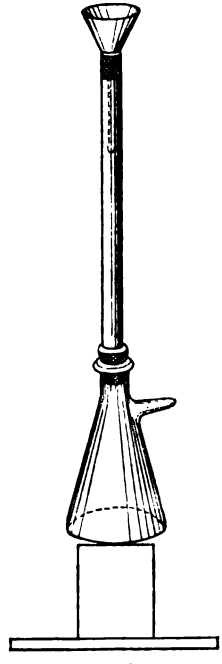


Fig. 84.

mit Ammonsulfat, bis Schwefelammonium die Waschflüssigkeit nicht mehr färbt, l. den Nd. in einem Gemisch von 5 ccm NH_3 und 25 ccm W., verdünnt auf 150 ccm, fügt 10 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, verd. auf 200 ccm u. filtriert durch das Reduktionsrohr (Fig. 84), welches auf den Kolben mit seitlichem Tubus aufgesetzt ist. Im Reduktionsrohr befindet sich zu unterst eine Platinschale mit durchbohrtem Boden, darüber $^3/_4$ Zoll reiner Sand, eine zweite durchbohrte Platinschale und gekörntes Zink. Beim Durchfliefsen durch das Zink wird die Molybdänsäure reduziert, und der Phosphorgehalt durch Oxydation mit gemessener Permanganatlsg. bestimmt. Dieselbe Menge Permanganat, die 1 g Eisen entspricht, entspricht 0,9076 g Molybdänsäure, und da 1 g Molybdänsäure in dem gelben Nd. mit 0,019 g Phosphor verbunden ist, so entspricht 1 g Eisen 0,017 2444 g Phosphor. (JACh. **7**. 108—15. Februar.) BODLÄNDER.

H. C. Babbitt, *Notizen über Emmerton's Methode zur Bestimmung des Phosphors.* Bewirkt man die Fällung des Phosphormolybdatniederschlages oberhalb 25°,

so ist der Nd. bei Ggw. von Arsensäure arsenhaltig. — Die Zus. des gelben Nd. entspricht der Formel $(NH_4)_6O_3.24MoO_3.P_2O_5$ mit einem Gehalt von 1,63% Phosphor. — Wenn man nach den Vorschriften von EMMERTON den gelben Nd. durch Zink und H_2SO_4 reduziert, so ergiebt sich die Menge der Molybdänsäure bei Titrierung mit Permanganat durch Multiplikation des Eisenwertes des Permanganates mit 90,814, entsprechend einer Reduktion der Molybdänsäure zu $Mo_{12}O_{19}$. Wenn man die Reduktion durch Durchlaufen der Lsg. durch Zinkstaub sich vollziehen läfst, so ist der Faktor 87,847, Reduktion der Molybdänsäure zu Mo_2O_3 würde den Faktor 85,714 erfordern. Die Reduktion scheint also in diesem Falle zu einer Zwischenstufe zwischen Mo_2O_3 und $Mo_{12}O_{19}$ zu erfolgen (resp. in beiden Fällen unvollständig zu sein. Ref.). Ob man die Reduktion durch Zink und H_2SO_4 2 oder 12 Minuten sich vollziehen läfst, ist ohne Einfluſs auf das Resultat, bei kürzerer Reduktionsdauer, als 2 Minuten, ist die Reduktion unvollkommen. Die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdatlsg. ist nach 5 Minuten langem Schütteln bei 25° vollkommen, und Erwärmung auf 85° bewirkt keine Vermehrung des Nd. (vergl. **92**. II. 939). (JACh. **7**. 165—68. März.) BODLÄNDER.

Landois, *Zur Ausmittlung von Kohlenoxydgas im Blute.* 3 ccm Kohlenoxydblut werden mit 100 ccm dest. W., mit einigen Tropfen Kalilauge und einer wss. Pyrogallussäurelsg. versetzt, einmal umgeschüttelt und das Gefäſs mit Fl. völlig gefüllt, vor Luftzutritt geschützt, aufbewahrt. CO-Blut behielt bei dieser Behandlung seine lebhafte rote Färbung, während eine zur Kontrolle ebenso behandelte normale Blutlösung mifsfarbig braun wurde. (DMZ. 1893. 256; PCH. **34**. 207. 13/4.) PROSK.

T. K. Rose, *Die Genauigkeitsgrenzen beim Probieren von Goldbarren und die dabei auftretenden Verluste an Gold.* Durch Anwendung von empfindlicheren Wagen als die gewöhnlichen Probierwagen läfst sich höhere Genauigkeit erreichen. Differenzen in der Menge des Kupfers in Höhe von nur 16‰ oder in der Menge des zugesetzten Silbers in Höhe von 3% verursachen Veränderungen im „Übergewicht" von 0,05 bis 0,10‰. Das Übergewicht ist die Differenz des angewandten und des nach beendeter Probe erhaltenen Goldes und rührt her von dem ungelöst bleibenden Silber, vermindert um den Verlust an Gold. Auch die Ggw. von Antimon, Zink, Tellur, Eisen oder Nickel vermindert das Übergewicht. Man muſs deshalb die Proben an Legierungen derselben Zus. anstellen, wie die Kontrollprobe. Auch die Temperaturunterschiede in der Muffel während des Abtreibens verursachen Änderungen des Übergewichtes. Die Temperaturen in verschiedenen Teilen der in der Londoner Münze benutzten Muffel während des Abtreibens wurden durch ein Platinrhodiumplatinpaar thermoelektrisch gemessen. Die mittlere Temperatur war 1063,7°. Eine Temperatursteigerung von 5° vermindert das Übergewicht um 0,01‰. Bei Beobachtung dieser Umstände kann das Gold in sehr reinen Barren mit einer Genauigkeit von $\pm$0,02‰ bestimmt werden, während früher als Genauigkeitsgrenze 0,1‰ angesehen wurde.

Die Goldverluste beim Abtreiben rühren her von Absorption durch die Kapelle, von Auflösung des Goldes in der Säure und von Verflüchtigung des Goldes. Die Verluste durch die beiden ersten Fehler wurden direkt durch Unters. der Kapellen u. der Säure ermittelt, der Verlust durch Verflüchtigung aus der Differenz. Letzterer Verlust betrug 0,05—0,075‰, in die erste Säure ging 0,01—0,03, in die zweite 0,012 bis 0,04‰ über, und die Kapelle nahm 0,36—0,513‰ Gold auf. Der Gesamtverlust betrug 0,44—0,64‰. (LChS. [16/3.*]; ChN. **67**. 189. 21/4.) BODLÄNDER.

A. Lalieu, *Bestimmung der Trockensubstanz bei pharmaceutisch-chemischen Arbeiten.* (Schluſs v. S. 667.) Trocknet man nach dem Verf. Vfs. Rotweine zur Bestimmung der Trockensubstanz ein, setzt aber das Trocknen später 2—3 Stunden lang fort, bis Gewichtskonstanz eintritt, so erhält man die glycerinfreie Trocken-

substanz. Glycerin ergiebt sich alsdann mit annähernder Genauigkeit aus der Differenz der Trockensubstanz und der glycerinfreien Trockensubstanz.

Zur *Extraktbestimmung im Wein* wägt man 0,995 g Wein (5 mg sollen während des Abwägens verdampfen) in ein Uhrglas mit flachem Boden ein und verdampft 30 Minuten auf dem sd. Wasserbade. Der Rückstand + 2 mg für das verdampfte Glycerin repräsentiert die Trockensubstanz des Weines. Süfsweine verd. man vorher um $^1/_3$ oder $^1/_4$. Rotweine mit gewöhnlichem Extraktgehalt trocknet man zur Verjagung des Glycerins und dessen Bestimmung aus der Differenz noch 2—3 Stunden lang bis zur Gewichtskonstanz ein.

Extraktbestimmung im Bier. Bei leichten Bieren trocknet man 1,000 g, bei schweren Bieren 0,5 g oder 1 g des mit dem gleichen Vol. W. verd. Bieres 30 Min. wie oben ein. — Ähnlich verfährt man beim *Essig* und bei der *Milch*, nur dafs man diese 1 : 4 verd. und von der verd. Milch 1 g 30 Minuten eindampft. (JAnv.; RFa. **6**. 116—19.) HEFELMANN.

Thomas Macfarlane, *Über die Anwendung von Chrysotilfaser bei der Untersuchung organischer Substanzen.* Zum Aufsaugen von flüssigen oder fetten Nahrungs- und Genufsmitteln für die Bestimmung von W., Fett und Extrakt verwendet der Vf. seit einer Reihe von Jahren Chrysotilfaser. Diese unterscheidet sich vom Asbest dadurch, dafs sie nicht wie jener eine Varietät der Hornblende, sondern des Serpentins ist. Chrysotil verliert beim Glühen 12% gebundenes W. und wird dadurch in ein leicht zerreibliches Pulver verwandelt. Vor dem Asbest hat es den Vorzug, dafs es weit weichere und biegsamere Fasern enthält. Für die Unters. von *Milch* wird die Chrysotilfaser in einen halbkugelförmigen Glastrichter gefüllt, getrocknet, gewogen, und dann werden 10 ccm Milch darauf getropft, das ganze über Nacht bei 85° getrocknet und gewogen. Nach der Bestimmung des Wassergehaltes wird das Fett durch viermaliges Aufgiefsen von PAe., D. 0,670, entfernt u. nach dem Trocknen aus dem Gewichtsverlust der Fettgehalt ermittelt.

In ähnlicher Weise erfolgt die Unters. von Butter, Käse, Fetten und Ölen, Seife, Spirituosen, Malzextrakt, Sirup und Kaffee. Bei 18-stünd. Erwärmung von *Fetten* auf 95° ergab sich, dafs Stearin und Rindstalg gar keine Gewichtszunahme erfuhren, Hammeltalg eine solche von 0,21—0,31%, Schweinefett von 2,5%, Baumwollsamenöl von 5,45—5,64%, Olivenöl von 4,29—4,49%, Leinöl von 4,72—5,04%. Es ist möglich, durch die Bestimmung der Gewichtszunahme die sehr häufige Beimengung von Baumwollsamenöl zu Schweinefett zu entdecken. Bei der Unters. von *Kaffee* ergab sich der Wassergehalt etwas niedriger, wenn man den gemahlenen Kaffee auf Uhrgläsern trocknete, als beim Trocknen im Chrysotilrohr. Die Fettbestimmung ergab für reinen Kaffee 10—12%, während Cichorie nur 1,31—1,54% an PAe. abgiebt. Nach der Fettbestimmung wird durch Brühen mit h. W. der Extrakt entfernt und seine Menge aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Reiner Kaffee giebt etwa 22% an W. ab, Cichorie fast 80%. (Anl. **18**. 73—90. [7/12.* 92.].) BODLÄNDER.

P. Roeser, *Analyse eines Farbstoffes für Branntwein.* Die Branntweine des Handels werden vielfach mit Caramel, Theeaufguſs, Pflanzenfarbstoffen etc. gefärbt. Neuerdings trifft man auch fertige künstliche Branntweinfarbstoffe an, die das künstliche Färben sehr erleichtern. Ein solches aus Deutschland bezogenes Farbpulver bestand aus Naphtolgelb S, Ponceau R, 3 R u. G u. Alkaliblau R u. 6 B (Nicholsonblau). Wurde 40%ig. A. mit einer Spur desselben gefärbt, so erhielt Vf. eine Branntweinfärbung. H_2SO_4 färbte die Fl. beim Kochen rosa, wurde dann ein Seidenflocken hineingeworfen, so wurde dieser lila, ein Wollflocken dagegen havanabraun gefärbt. Alkali färbte den mit dem Pulver gefärbten Branntwein schwach gelb, während sich die mit Caramel oder Tannin tingierten Branntweine mehr oder weniger bräunten. (JPCh.; RFa. **6**. 122—23.) HEFELMANN.

Ferdinand Jean, *Über die Bestimmung der Trockensubstanz in den Weinen.* Vf. gehört der vom 1889er Pariser chemischen Kongreſs eingesetzten Kommission zur Vereinbaruug einheitlicher Weinuntersuchungsverfahren an, und hat dieser vorgeschlagen, die Weine zur Extraktbestimmung bei Ggw. von überschüssiger Bleiglätte auf dem sd. Wasserbade einzudampfen. Verluste an Glycerin und freien Säuren sollen auf diese Weise vollständig vermieden werden. Vf. fordert zur Nachprüfung dieses Verf. auf. (RFa. **6**. 119. Paris.) HEFELMANN.

P. Welmans, *Versuche zur Herstellung einer haltbaren Jodquecksilberchloridlösung zur Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl.* Zunächst zeigt Vf., daſs entgegen einer viel verbreiteten Ansicht die Veränderlichkeit der HÜBL'schen HgClJ-Lsg. nicht auf die Verunreinigung des verwendeten A. zurückzuführen ist. Unter dem Einfluſs von J und $HgCl_2$ bilden sich vielmehr einerseits HgJ_2 und JCl_3, andererseits diejenigen Substitutionsprodukte des A., die bei der Darst. von C_2H_5Cl aus Cl und A. entstehen. Das durch fortwährende Bildung und sofortigen Zerfall des JCl_3 in statu nascendi auftretende Cl oxydiert den A. zu Aldehyd, u. es können gleichzeitig Trichloraldehyd, Acetylchlorid, C_2H_3Cl, $(C_2H_4)Cl_2$, Tri- und Tetrachloräthan entstehen, die dem Spir. Ätheris chlorati seinen spezifischen Geruch verleihen. — Um den störenden Faktor A. zu eliminieren, löste Vf. J und $HgCl_2$ in Essigäther, bezw. Ä. und Essigsäure. Durch besondere Verss. wurde ermittelt, daſs die mit diesen Lösungsmitteln hergestellte HÜBL'sche Jodlsg. innerhalb von 3 Monaten nur eine sehr geringe Veränderung erfährt, und daſs die erhaltenen Jodzahlen gute Übereinstimmung mit denen nach der Originalmethode von v. HÜBL zeigen. Neues Verf. Vfs. Man l. 25 g J und 30 g $HgCl_2$ zu 500 ccm mit Essigäther oder Ä. und füllt mit Essigsäure zum l auf. Am geeignetsten zur Jodaddition von 18-stündiger Dauer ist eine Temperatur von 17—20°; unter 15° erhält man zu niedrige Werte. Anfangs- und Endtemperatur beim Vers. seien gleich. Die Titerstellung geschehe stets bei derselben Temperatur und werde in Glasstöpselflaschen ausgeführt. Beim Abpipettieren achte man darauf, daſs sich am Ende der Pipetten keine Luftbläschen bilden. Bezüglich des Jodüberschusses ergab sich in Übereinstimmung mit HÜBL's Vorschrift, daſs ein solcher von 25% genügt. — Vf. fordert zur Nachprüfung seines Verfs. auf, insbesondere mit Rücksicht auf die Dauer der Jodabsorption, den Jodüberschuſs etc. (PZtg. **38**. 219—21. Mannheim. Lab. v. BASSERMANN u. HERSCHEL.) HEFELMANN.

Lang, *Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach Weiss.* Das Verf. von WEISS (S. 589) gab, verglichen mit den Verff. von SCHMID-BONDZYNSKI und der aräometrischen Methode von SOXHLET, sehr zufriedenstellende Zahlen. Vf. empfiehlt jedoch mehr noch die jüngst von LIEBERMANN u. SZÉKELY (S. 802) vorgeschlagene Methode, deren Resultate mit denen nach SCHMID-BONDZYNSKI scharf übereinstimmten. (PZtg. **38**. 219. Bern. Kantons-Lab.) HEFELMANN.

Arthur Meyer, *Die Bestimmung des Emetingehaltes der Radix Ipecacuanhae.* Die Arbeit ist in dem vorliegenden Teile nur ein Referat über die neueren Arbeiten von FLÜCKIGER, WIMMEL und KELLER. (Forts. folgt.) (ApZ. **8**. 167.) HEFELM.

Arminius Bau, *Über die Bestimmung der Isomaltose.* Die quantitative Isomaltosebestimmung hatte Vf. kürzlich (S. 233) auf die Thatsache gegründet, daſs die Saazer Hefe und die gewöhnliche Betriebshefe (Typus Frohberghefe) einen verschiedenen Endvergärungsgrad erzeugen. Durch die Osazonprobe wies Vf. nach, daſs der Unterschied in dem Endvergärungsgrad beider Typen auf der Isomaltose beruhe. Vf. suchte nun weiter zu entscheiden, ob nicht Saazer Hefe unter besonders günstigen Bedingungen dennoch Isomaltose vergäre, wie DELBRÜCK annimmt, und ob aufser der Isomaltose noch andere durch gewöhnliche Hefe vergärbare Substanzen durch Saazer Hefe nicht vergoren würden. — Bierwürze wurde mit Saazer Hefe vergoren,

das Bier entgeistet, eingedampft und mit viel Saazer Hefe, Reinkultur versetzt. Es trat keine weitere Gärung ein. Das Bier zeigte 10,197% Extrakt. Ein Teil des mit gewöhnlicher Hefe vergorenen Bieres ergab, auf 100 g der urspr. Fl. bezogen, 9,097% Extrakt. Gewöhnliche Hefe hatte also 1,1% mehr vergoren als Saazer Hefe. — 400 g des Bieres wurden eingedampft auf 100 ccm und heifs in 500 ccm A. eingetragen. Der Nd. enthielt die Hauptmengen des Dextrins, Gerstengummis, ferner N-haltige Körper und Spuren Isomaltose. Das Filtrat wurde mit 400 ccm Ä. gefällt und lieferte einen sirupartigen Nd.; letzterer ergab 0,2240 g reines Isomaltosazon, F. 150—152°. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,2000 g Isomaltosazon isoliert. Durch Verdampfen des äth.-alkoh. Filtrates von der zweiten Fällung wurde noch ein Rückstand erhalten, der bei der FISCHER'schen Rk. ein Gemenge von Osazonen ergab, von denen das eine in h. W. unl. war und vermutlich dem Osazon aus Hopfengerbsäure entspricht. Aus der h. Lsg. krystallisierte ein Osazon, F. 100—105°, das wahrscheinlich ein Gemisch aus Isomaltosazon mit einem Osazon vom F. 90—93° ist. Auf 100 g Bier wurden als Osazon 0,1392 g wasserfreie Isomaltose erhalten. Schliefst man nach Analogie der Maltosazonbildung, dafs man nur 30% der theoretischen Menge an Isomaltosazon erhält, so würden sich 0,464 g Isomaltose auf 100 g Bier berechnen. Dieses wäre aber die geringste Menge Isomaltose, und sie beträgt 42—2% der durch Saazer Hefe nicht vergärbaren Substanzen. Die wirkliche Menge der Isomaltose dürfte weit gröfser sein. Da Vf. andere Substanzen, die durch gewöhnliche Hefe, nicht aber durch Saazer Hefe vergoren werden, nicht auffinden konnte, so führt Vf. nach wie vor die Differenz in dem Endvergärungsgrad beider Hefetypen auf die Ggw. von Isomaltose zurück. — Reinkultur von Saazer Hefe liefert Dr. ROB. MUENCKE, Berlin. (ChZ. **17**. 499.) HEFELMANN.

Ed. Nihoul, *Über die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung reduzierenden Zucker durch alkalische Kupferlösungen.* HOLDEFLEISS hatte vorgeschlagen, das durch Oxydation des Cu_2O mittels HNO_3 erhaltene CuO zu wägen, wogegen SOXHLET einwendete, dafs sich einerseits entstehendes, basisches $Cu(NO_3)_2$ teilweise verflüchtigen würde, während andererseits eine gewisse Menge Cu vom Filter zurückgehalten und durch W. nicht ausgewaschen würde. Der erste Einwand SOXHLET's erwies sich als gegenstandslos, und dem zweiten liefs sich durch Anwendung eines Doppelfilters begegnen, wobei beide Filter von derselben Menge Cu-Lsg. durchtränkt wurden. Da Cu_2O leicht auf das zweite Filter geht, so äschert man zuerst beide Filter ein und läfst das Filtrat von dem ersten Filterpaar durch ein gleiches zweites Filterpaar passieren, dessen Aschegewicht man von dem ersten Resultat abzieht. — Schliefslich empfiehlt Vf. folgendes einfachere Verf. Das nach ALLIHN gefällte Cu_2O wird auf einem Doppelfilter gewaschen, worauf man das Filtrat u. die Waschwässer zwei weitere in einander gesteckte Filter passieren läfst, welche genau dasselbe Gewicht haben wie die ersteren. Man trocknet das Ganze im Luftbade bei 75—100° (wobei nicht die geringste Oxydation des Cu_2O eintritt, und wägt, wobei man das Gewicht der beiden ersten Filter dem der beiden anderen gleichsetzt. Der Nd. entspricht nicht genau der Zus. Cu_2O, sondern enthält stets 0,3—0,4% organische Subtanz. Beim Erhitzen im O-Strome wurde CO_2 entwickelt. In der Brüsseler Münze wird nach STAS Cu in Ni-Münzen durch Fällen mit Milchzucker und KOH in Ggw. von Tartrat zu Cu reduziert und zur Entfernung der mitgerissenen organischen Stoffe im Luftstrome erhitzt. Bei dem Verf. Vfs. sind stets 0,3—0,4% des Gewichtes für die organischen Substanzen abzuziehen. (ChZ. **17**. 500. Lüttich. Analyt. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

F. Robineau und **G. Rollin**, *Volumetrische Bestimmung des Acetons.* Das Verf. besteht darin, das Aceton in einer Lsg. von Jodkalium u. Natronlauge mittels einer titrierten Hypochloritlsg. in Jodoform überzuführen. Das Ende der Rk. wird

durch Tüpfelprobe mittels Stärkelsg. bestimmt. Die Blaufärbung tritt nicht ein, solange noch Aceton vorhanden ist. Zum Gelingen der Bestimmung ist nötig, unter konstanten Bedingungen zu arbeiten: genügend alkal. Lsg., KJ im Überschufs, Abschluſs zu grellen Lichtes. *Hypochloritlösung* stellt man her durch Vermischen von 500 ccm konz. Lsg. des Handels mit 10 ccm reiner Natronlauge von 36° Bé. Zur Titerstellung der Lsg. verd. man 2 g reines, bisulfitfreies Aceton auf $^1/_2$ l, löst in 100 ccm davon 10 g reines KJ unter Zufügung von 20 ccm Natronlauge 28° Bé. Nachdem alles klar gelöst, läſst man die Hypochloritlsg. zulaufen. Wenn nur noch eine leichte Trübung entsteht, beginnt man, mit Stärkelsg. zu prüfen.

Die *Ausführung der Analyse* erfolgt in gleicher Weise. Anwesenheit von Methyl- oder Äthylalkohol beeinträchtigt die Richtigkeit der Resultate nicht, Paraldehyd erst in gröſserer Menge ein wenig. Derselbe wäre dann zuerst nach den Angaben von BARDY zu entfernen. Zum Nachweis kleiner Mengen von Aceton nimmt man die Hypochloritlsg. 4—5 mal dünner bei Überschufs von KJ und NaOH. Es gelingt, so noch 1 mg im Liter deutlich nachzuweisen. Im Licht verschwinden Spuren von Jodoform schnell. Die Hypochloritlsg. muſs unter Lichtabschluſs und kühl aufbewahrt werden, trotzdem verändert sie sich ziemlich rasch. (Msc. [4.] **7**. 272—74.) MUHLERT.

Walter Colquhoun, *Bestimmung von Harnstoff.* In den Apparat Fig. 85 bringt man mittels der Pipette, an der man $^1/_{100}$ ccm ablesen kann, eine bestimmte Menge Harn, indem man den Hahn S_2 herauszieht, den Hahn S_3 geschlossen hält u. den Harn in die kugelförmige Erweiterung G flieſsen läſst. Dann führt man den Hahn S_3 wieder ein und läſst aus dem mit W. gefüllten Reservoir R_1 W. nach G flieſsen, bis dieses gefüllt ist. Darauf verschlieſst man S_3 und läſst bei geöffnetem Hahn S_1 aus R_2 *Natriumhypobromit* in die Bürette B einflieſsen, füllt diese von R_1 aus mit W. bis zum Hahn S_1, schlieſst diesen und öffnet S_3. Es entwickelt sich Stickstoff, und die Menge desselben wird abgelesen, indem man R_1 als Niveaurohr benutzt. Der Vf. teilt eine Tabelle mit, aus der ersichtlich ist, wie viel Harn man einführen muſs, damit bei gegebenem Druck u. gegebener Temperatur 1 ccm Gas $^1/_{10}$% Harnstoff entspricht. Die Tabelle wurde unter der Annahme berechnet, daſs sich 92% des im Harnstoff enthaltenen Stickstoffs gasförmig entwickeln. Nimmt man die doppelte Menge Harn, so entspricht 1 ccm Stickstoff $^1/_{20}$% Harnstoff etc. Die Resultate sind genau, und eine Bestimmung erfordert nur 20 Minuten. Der Apparat ist von OTTO MÜLLER, 175 A, West George Street, Glasgow, zu beziehen. (ChN. **67**. 123 bis 124. 17/3.) BODLÄNDER.

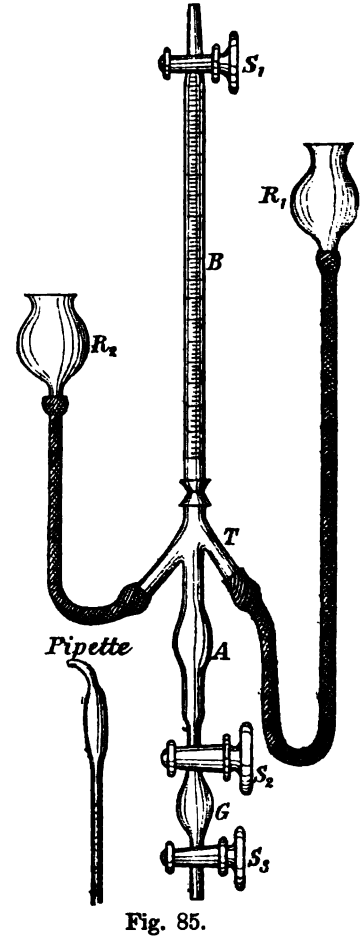


Fig. 85.

F. M. Horn, *Untersuchung einer Hektographenmasse.* Zus. 70,5% Glycerin, 8,5% Gelatine und 21% W. Zur Bestimmung der Gelatine wurden 30 g der M. in wenig h. W. gel. und mit 96%ig. A. nach bekanntem Verf. gefällt, getrocknet u. gewogen. Glycerin wurde nach dem Acetinverfahren von BENEDIKT und CANTOR (**88**. 1250), W. aus der Differenz bestimmt. — Rezept: 170 g zerkleinerte Gelatine übergießt man mit 400 ccm W. und läßt quellen, hierauf setzt man 1410 g Glycerin zu und erwärmt die M. auf dem Wasserbade unter Umrühren, bis dieselbe gleichmäßig fließt. Ein kleiner Zusatz von Salicylsäure macht die M. für Jahre haltbar. (PP. **26**. 153. Blumau. K. k. Pulverfabrik.) HEFELMANN.

Mente, *Zum Nachweis von fremden Fetten im Wollfett.* HELBING u. PASSMORE (S. 142 und 670) halten ihr Verf. der Wollfettunters. trotz der Kritik GRAFF's (S. 504) aufrecht und stellen die Bemängelungen, welche Vf. veröffentlicht hatte, (S. 661) als haltlos hin. Neuere Unterss. verschiedener Wollfette haben den Vf. in seiner Meinung noch bestärkt, daß die alleinige Bestimmung der Verseifungszahl nicht für die Beurteilungen der Wollfette genügt, und daß bei Unterss. von Gemischen aus Wollfett und anderen Fetten, resp. KW-stoffen die HELBING'sche Methode zu leicht zu Trugschlüssen Veranlassung geben kann. Die Verseifungszahl erhält man durch 24-stündiges Erhitzen von 5 g Wollfett mit 50 ccm ungefähr normal-alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler u. Zurücktitrieren mit Normalsalzs.; zu letzterem nimmt man das ganze Versuchsquantum, nachdem so viel neutraler A. hinzugefügt ist, daß am Schlusse des Titrierens drei Viertel der ganzen Fl. aus A. bestehen. Es ergab Lanolin. anhydr. (Martinikenfelde) bezogen aus England 1892 9,20, Leipzig 1889 8,98, 1891 9,01, Wien 1889 9,40 Verseifungszahl. — Adeps lanae lieferte eine Verseifungszahl: August 1892 9,70, September 1892 9,40, November 1892 9,53, Jan. 1893 9,63, März 1893 9,59. Der Durchschnitt sämtlicher bestimmter Verseifungszahlen liegt für Adeps lanae um 0,3 höher als für Lanolin. anhydr. HELBING und PASSMORE haben unvollständig verseift und die Seifenlsg. mit W. statt mit A. verd., wodurch aus Seifen Alkali frei wird. Hierdurch erklären sich auch die Differenzen der GRAFF'schen Bestimmung. Glycerinfette hat Vf. in beiden Wollfettsorten nicht nachgewiesen. Vf. weist an Beispielen noch nach, wie die HELBING-PASSMORE'sche Methode bei Wollfettmischungen Trugschlüsse herbeiführen kann, wenn man eine Verseifungszahl von 8,34 als Grenzzahl annimmt. (PZtg. **38**. 191. 25/3. Delmenhorst.) PROSKAUER.

W. Graff, *Zum Nachweis von fremden Fetten im Wollfett.* Die Abhandlung richtet sich gegen die von HELBING und PASSMORE (S. 670) gegen die Ausführungen des Vfs. (S. 504) gemachten Einwände. Die von den beiden angegebene Verseifungsdauer ist eine viel zu kurze, wie auch MENTE bereits hervorgehoben hatte (S. 661 und vorst. Referat). Ferner hatten HELBING und PASSMORE auf den Nachweis von Paraffinen im Wollfett gar keine Rücksicht genommen. Auch ist es gar nicht möglich, nach dem erwähnten Verf. Vaseline oder Paraffinzusatz im Lanolin festzustellen; das beim Erkalten der h. Seifenlsg. sich ausscheidende Paraffin oder Vaseline gesteht nicht, wie HELBING u. PASSMORE angeben, zu einem festen Kuchen, der abgenommen und bestimmt werden könne, sondern zu einer Gallerte, mit der nichts weiter anzufangen sei. Mit der Zuverlässigkeit des Nachweises von Glycerin steht es nicht besser, wie dies auch die Gutachten von FRESENIUS und BENEDIKT (Wien) darthun. (PZtg. **38**. 191—92. 25/3. Heidelberg.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

R. A. Hadfield, *Die Legierungen von Eisen und Chrom.* Vf. giebt zunächst eine Geschichte des Chroms seit seiner Entdeckung durch VAUQUELIN im Jahre 1797.

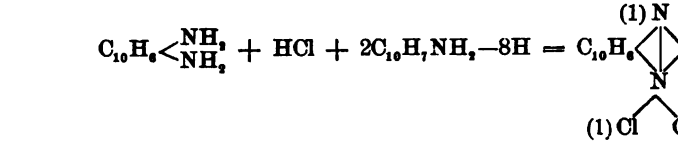
Über die metallurgische Anwendung stellten zuerst 1820 FARADAY und STODART, 1824 BERTHIER und später (1857) FREMY Verss. an. Das Verdienst, zuerst (Anfang der siebziger Jahre) die Wichtigkeit der Chromeisenlegierungen erkannt zu haben, gebührt dem Amerikaner JULIUS BAUR. Die wichtigsten neueren Arbeiten über Ferrochrom und Chromstahl rühren von BRUSTLEIN her. — Die Verss., direkt im Hochofen ein chromhaltiges Eisen für bestimmte Zwecke herzustellen, hat man aufgegeben, da die Resultate zu ungleichmäfsig ausfallen. Man verfährt daher in der Weise, dafs man dem fertigen Eisen oder Stahl Ferrochrom von bestimmtem Gehalt zusetzt. — Die *Fabrikation des Ferrochroms* aus Chromeisenstein, dem wichtigsten Chrommineral, geschieht entweder im Tiegel oder im Hochofen. In ersterem Falle reduziert man mit Kohle oder mit Eisen unter Zusatz von geeigneten Schlackenbildnern. Rentabler ist natürlich die Darst. im Hochofen. Zur Reduktion ist hohe Hitze erforderlich, u. daher der Brennstoffaufwand grofs. Für eine Tonne Legierung verbraucht man ca. 3 Tonnen Brennmaterial. Man erhält etwa 40% ges Ferrochrom, während der Theorie noch ungefähr 65%iges entstehen sollte. Die Anwesenheit des Chroms im Eisen erhöht beträchtlich die Aufnahmefähigkeit für Kohlenstoff, dessen Menge bis zu 12% betragen kann. Der F. der Legierung liegt sehr hoch, in Sandformen gegossen, bewirkt es Zusammensintern und beinahe Schmelzen des Sandes, der sich daher von den Gufsstücken schlecht entfernen läfst. Es ist schwierig, bei dem Hochofenprozefs eine gute Schlacke zu erzeugen, und es erfordert viel Alkalicarbonate, Flufsspat, Borax oder Kalk. Eisen mit hohem Cr-Gehalt kann nicht gepuddelt werden. Rotglühend unter den Hammer gebracht, zerbröckelt es. Alle Chromeisenlegierungen sind brüchig. Solche mit hohem Cr-Gehalt haben eine eigentümliche, krystallinisch-facettenförmige Struktur. Legierung mit hohem C-Gehalt hat eine spiefsige Struktur. Die Härte der Chromeisenlegierung hängt von dem Gehalt an Kohlenstoff ab, auch die Sprödigkeit wird zumeist durch C u. Si beeinflufst. (Forts. folgt.) (EM. 1892; Msc. [4.] **7**. 281—91.) MUHLERT.

Björkkman, *Über Nickelgewinnung*. Vf. bezweckt, aus armen Ni-haltigen Magnetkiesen, deren Verarbeitung nach dem älteren Schmelzverfahren nicht lohnt, durch Extraktion das Ni zu gewinnen. Es zeigte sich nun, dafs eine chlorierende Röstung der Erze nur dann Erfolg hatte, wenn das Erz genügend Schwefelkies enthielt oder durch Zusatz desselben auf einen entsprechenden Gehalt daran gebracht war. Wahrscheinlich ist die Gegenwart von Eisen aus dem Grunde günstig, dafs das aus dem zuerst gebildeten Eisenchlorür später freiwerdende Chlor auf das Schwefelnickel aufschliefsend einwirkt. Auch Eisensulfat wirkt begünstigend auf die Chlorierung ein. Man kann in der Weise verfahren, dafs man das Erz vorröstet, um einen Teil des FeS zu oxydieren, und dann mit saurem schwefels. Natron und Kochsalz gemengt zuerst einige Zeit im Haufen liegen läfst, bis die zwischen den Bestandteilen sich vollziehende Rk. vollendet ist, u. nun der chlorierenden Röstung unterwirft. Bei der Extraktion mit w. W. und H_2SO_4 gehen Ni, Cu, Fe, letzteres als Oxydsalz, in Lsg. Man fällt mit Kreide zunächst das Fe, dann aus der fast neutralen Lsg. das Cu vorsichtig mit Na_2S und behandelt eventuell, wenn hierbei schon Ni mit gefällt wurde, mit etwas saurer kupferhaltiger Extraktionslauge, um das Ni wieder in Lösung zu bringen. Aus der Endlauge fällt man das Ni mit roher Soda, filtriert, wäscht das $NiCO_3$, glüht es und befreit es durch Waschen gut von Alkalisalzen. Das wieder getrocknete NiO wird mit Holzkohlenstübbe in Tiegeln bei heller Rotglut reduziert. Sind aufser Eisen und Kupfer in dem Nickelerz noch erhebliche Mengen anderer Metalle vorhanden, so müssen natürlich bei der Verarbeitung der Extraktionslauge eventuell noch andere Trennungsmethoden angewandt werden. (Th. 1992. 275; BHZ. **52**. 116—117.) MUHLERT.

H. A. Hünicke, *Verfahren zur Verhüttung zinkhaltiger Bleisilbererze*. Das Verfahren besteht darin, das geröstete Erz u. die zur Reduktion erforderlichen Koks

zuerst getrennt auf die erforderliche Temperatur zu erhitzen und dann abwechselnd in dünnen Schichten in einen Cupolofen zu bringen. Das Zink wird zu Metall reduziert und sofort verdampft, wobei es natürlich zu Oxyd verbrennt, bei der Kürze der Zeit aber keine Gelegenheit findet, sich an dem Koks festzusetzen und dessen Verbrennung zu verhindern. Der Zinkoxydstaub wird in entsprechenden Verdichtungskammern aufgefangen. Das Blei wird mit dem Silber zusammen fast momentan zu Metall reduziert und läuft dem Herde des Ofens zu. Den angeblichen Vorteilen des Verf. stehen erhöhter Aufwand an Brennstoff und an Arbeit gegenüber. Die Betriebsergebnisse sollen jedoch gute sein. (EM. **54**. 606; BHZ. **52**. 115—16.) MUHLERT.

O. Mühlhäuser, *Beiträge zur Geschichte der Fabrikation des Magdalarots.* Das Magdalarot wurde 1868 von SCHIENDL entdeckt und zuerst von L. DURAND im Grofsen hergestellt. NIETZKI zählte das Magdalarot zur Saffraningruppe, ebenso P. JULIUS. Vf. möchte allen zur Magdalarotbildung führenden Rkk. die Rk. von O. N. WITT zu Grunde legen, nach welcher der Farbstoff durch Einw. eines gelinde wirkenden Dehydriermittels auf ein Gemenge von Naphtylendiamin und Naphtylamin entsteht:



SCHIENDL und DURAND haben jedenfalls mit naphtylendiaminhaltigem Naphtylamin u. $Hg(NO_3)_2$, bezw. Amidoazonaphtalin gearbeitet, so dafs auch ihrem Prozefs die WITT'sche Rk. zu Grunde liegt. Das alte Verf. wird vom Vf. genau beschrieben. — Zus. des Magdalarots nach JULIUS: $C_{30}H_{21}N_4.Cl$. Der Name ist nach der abessynischen Festung Magdala gebildet. Im Handel heifst es auch: *Naphtalinrot* oder *Rose de naphtalin*. Es wird verwendet zur Seidenfärberei in Basel, Zürich u. Lyon und liefert in alkohol. Lsg. mit Marseiller Seife gefärbt ein lebhaftes Violettrosa mit orangefarbenem Schimmer. (ChZ. **17**. 497—98.) HEFELMANN.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei. Direkt-Grau* und *Spezial-Grau* der *Soc. mat. col. de Saint-Denis* sind Azine entstehend durch Kondensation von 2 Mol. Nitrosodimethylanilin oder durch Oxydation von 2 Mol. Amidodimethylanilin. Zieht direkt auf Baumwolle, ist licht-, laugen- und seifenecht. *Öhler's Solidgrau* ist ein basischer Farbstoff, wird auf Baumwolle am besten mit Beize gefärbt; zieht auch direkt, aber das Farbbad wird dann nicht erschöpft. Auf Wolle mit 10% $NaHSO_4$, nicht walkecht, egalisiert aber gut. Auf Seide im gebrochenen Bastseifenbade stahlgrau, mit gewöhnlicher Seife silbergrau. *Azoblauschwarz* ist ein direkter Baumwollfarbstoff, wird mit 1% Seife, 5% Soda, 20% Seesalz während 1 Stunde in kochendem Bade gefärbt. Seifenecht, laugen- und lichtecht, ziemlich säureecht. *Azomauve* wird wie wie voriges oder besser auch mit 1—2% CrF_3 gebeizter Baumwolle aufgefärbt. Auf der Faser diazotiert und mit Metatoluylendiamin kombiniert, liefert es ein dunkles, seifen- und laugenechtes Schwarz. *Naphtazurin* wird auf Baumwolle direkt gefärbt, auf Wolle mit 20% NaCl oder Na_2SO_4. *Toluylenbraun* RR, RM, RB und RRB wird erhalten durch Kopulieren von Sulfanils., Orthotoluidinsulfos., Amidoazobenzolsulfos., Naphtions. oder β-Naphtylaminsulfos. mit diazotiertem Bismarckbraun. Zieht direkt auf Baumwolle. Auf Wolle mit 20% Seesalz gefärbt, ist er ziemlich säure- und walkecht. *Toluylenbraun G* hat zu Komponenten Toluylendiaminsulfos. und Metaphenylendiamin. *Lederbraun R* entsteht durch Kombination von Metaphenylendiamin mit 2 Mol. diazotiertem Paraamidoacetanilid und Abspalten der Acetylgruppe durch

Erhitzen mit Salzs. Leder kann damit einfach durch Eintauchen oder durch Bürsten gefärbt werden. *Cresotingelb GR*, ein Azofarbstoff, entsteht durch Kopulation von Benzidin oder Tolidin mit m- oder o-Cresotinsäure. BAEYER & Co. bringen auf den Markt *Diazobraun V* und *Chrombraun R*. Ersteres soll auf der Faser diazotiert und mit β-Naphtol oder Phenylendiamin kombiniert werden. Auf Wolle ist der Farbstoff walk- und säureecht. Chrombraun R wird zu 15—20% auf mit $K_2Cr_2O_7$ und Oxals. chromierter Wolle gefärbt; die Farbe blutet nicht in der Walke. Als vorteilhaften Zusatz bei Farbstoffen, welche nicht gut egalisieren, empfiehlt dieselbe Fabrik salpeters. Ammon. *Clematin* von *Geigy* ist ein sehr blaues Safranin und giebt zu $^3/_4$% eine schöne violettrote Nuance. *Chicagoorange* derselben Fabrik entsteht durch Kombination von diazotiertem Benzidin und Paranitrotoluolsulfosäure. 1—2% genügen zum Färben, das Bad wird erschöpft. Der Farbstoff soll in dieser Nuance der billigste sein. *Helvetiablau* eignet sich besonders für Seide und giebt ein aufserordentlich reines Blau, Die *Manufakture-Lyonnaise* liefert folgende neue Farbstoffe. *Diaminschwarz BH.* Giebt direkt auf Baumwolle in alkal. Bade ein gesättigtes Blau. Auf der Faser diazotiert und mit Phenylendiamin entwickelt, giebt es ein walk-, luft- und säureechtes Schwarz. *Diaminreinblau* ist ein auf Baumwolle direkt ziehendes, sehr reines und bei künstlichem Licht nicht grau werdendes Blau. *Diamingrün B* giebt zu $^3/_4$% schon eine kräftige Nuance. Zu derselben Reihe gehört auch das *Diaminbronze G*, welches besonders für Modefarben bestimmt ist. *Naphtolschwarz 12B* für Wolle giebt zu 3—4% ein grün-blaustichiges Schwarz, welches am künstlichen Licht nicht fuchsig wird. *Neu-Methylenblau N* wird wie Methylenblau angewandt, giebt zu $^1/_4$—$^1/_2$% grüne, mit 1—$1^1/_2$% violettblaue Töne. *Anthracengelb* C wird für mit Fluorchrom gebeizte Wolle angewandt und soll zum Ersatz des Gelbholzes dienen, welches es an Luft- und Lichtechtheit übertrifft. Die *Gesellschaft f. chem. Ind. Basel* liefert ein neues *Rhodamin 6G*, welches auf Baumwolle mit Tanninbrechweinstein gefärbt gegen W. und Licht recht beständig sein soll. Vf. giebt dann noch eine Tabelle über die Rkk. der hier beschriebenen Farbstoffe. (Mac. [4.] **7**. 257—65. April.) MUHLERT.

R. Ed. Liesegang, *Über das Reifen der Bromsilbergelatine.* Dasselbe beruht nach Vf. darauf, dafs sich bei längerem Lagern, rascher bei Erwärmen, gröfsere Molekülkomplexe von BrAg bilden, mit anderen Worten das Korn desselben sich vergröfsert. (PhotA. **34**. 97—98.) MUHLERT.

L. Mathet, *Studie über den Amidolentwickler.* Der fertig gemischte Amidolentwickler mufs, um gut zu entwickeln, neutral sein. Zuviel Natriumsulfit ruft Schleierbildung hervor, zu wenig verlangsamt die Entwicklung. Ein passendes Verhältnis ist 1 Teil Amidol auf 10 Teile neutrales Natriumsulfit und 100 Teile W. Da das käufliche Natriumsulfit gewöhnlich nicht neutral ist, sondern alkalisch, thut man gut, die Lsg. des Sulfits vorher zu bereiten und event. mit Schwefels. genau zu neutralisieren. Um eine langsame Entwicklung zu veranlassen und schleierfreie, brillante Negative zu bekommen, setzt man obiger Lsg. noch 1 ccm 10%iger KBr-Lsg. zu. (L'amateur-Photographe 1893. 37—44; PhotA. **34**. 100—102.) MUHLERT.

J. D. Pennock, *Untersuchung von Kohlen für die Koksbereitung in den Semet-Solvay-Öfen unter Gewinnung von Ammoniak und Teer, nebst Bemerkungen über die Quellen des Ammoniaks.* Es werden Unterss. mehrerer amerikanischer Kohlensorten mitgeteilt und deren Verwendbarkeit für die Koksbereitung unter Gewinnung der Nebenprodukte wird diskutiert. Über die Gewinnung von NH_3 in Gasfabriken Kokereien werden Angaben gemacht, die im wesentlichen nicht auf eigenen Erfahrungen beruhen, sondern der Litteratur entnommen sind. (JACh. **7**. 135—51. März.) BODL.

von Schröder und **J. Pässler**, *Untersuchungen verschiedener Blöfsen.* Der Gerber wägt die Häute, welche er gerben will, in den verschiedenen Stadien der Vor-

arbeiten und ebenso das fertige Leder, um aus den ermittelten Gewichten das Rendement zu bestimmen. Er kauft die Häute entweder im frischen, gesalzenen oder getrockneten Zustande nach Gewicht, weicht dieselben ein, befreit sie auf dem Schabebaum auf der Fleischseite von anhängenden Fleisch- und Fettteilen, um sie alsdann entweder durch Schwitzen oder Kälken im Äscher auf den Enthaarungsprozeſs vorzubereiten. Das Enthaaren geschieht oft durch Behandeln mit Schwefelnatrium, wodurch die Haare selbst zerstört werden; in der Regel geschieht es durch Handarbeit, wobei gleichzeitig die Epidermis entfernt wird. Nach gründlicher Reinigung wird die Haut auf der Fleischseite geschoren, wobei die Unterhaut entfernt wird, darauf gespült und gebeizt. Als Beizbäder verwendet man Bäder aus Tauben-, Hühner- u. Hundeexkrementen und W. oder wss. Lsgg. von mineralischen oder organischen Säuren. Die so vorbereitete Haut nennt man *Blöſse*. Im anatomischen Sinne ist die Blöſse also die von allen anderen Bestandteilen befreite, stark wasserhaltige Lederhaut (Corium). Das Gewicht der Blöſse wird als Weiſsgewicht bezeichnet, das Gewicht der daraus hergestellten lufttrockenen Leders heiſst Ledergewicht.

Das prozentische Lederrendement ist natürlich um so niedriger, je wasserreicher die Blöſse unter sonst gleichen Verhältnissen ist. Da nun bei den Wägungen der Praxis der genaue Wassergehalt der Blöſse nicht bekannt ist, so besitzen die Rendementzahlen der Gerber nur wenig Wert. A. MUNTZ empfahl zuerst zur genauen Berechnung des Lederrendements die Bestimmung des N-Gehaltes in der trockenen Blöſse und im fertigen Leder, worauf die Vff. bereits hinwiesen (92. II. 277). Bei dem Gerbeprozeſs treten zu der Blöſse nur N-freie Körper, so daſs durch die Aufnahme von Gerbmitteln stets eine Erniedrigung des N-Gehaltes eintritt.

Vff. haben zunächst die beiden Voraussetzungen der Rendementsberechnung aus dem N-Gehalt der trockenen Blöſse u. des trockenen Leders geprüft, nämlich 1. den Stickstoffgehalt der verschiedenen Blöſsen ermittelt und 2. untersucht, ob während des eigentlichen Gerbeprozesses eine nennenswerte Menge der Blöſsensubstanz zersetzt wird.

In einer Tabelle geben die Vff. zunächst genaue Angaben über: Weiſsgewicht, Lufttrockengewicht, Wassergehalt der lufttrockenen Blöſse, Trockensubstanzgewicht, Lufttrockensubstanz in Prozenten des Weiſsgewichtes, Trockensubstanz in Prozenten des Weiſsgewichtes und Wassergehalt der nassen Blöſse. Die Angaben betreffen verschiedene Teile von Rinds-, Roſs-, Kalbs-, Kameel- etc. -Blöſsen. Aus der Tabelle geht hervor, daſs der Wassergehalt der Blöſsen auſserordentlich schwankt, so daſs man durchaus nicht berechtigt ist, für jede Blöſse (etwa der Rotgerberei) einen durchschnittlichen Wasser-, Lufttrockensubstanz-, bezw. Trockensubstanzgehalt anzunehmen. Der Trockensubstanzgehalt der Blöſse nimmt ab mit der Stärke und mit der Zunahme der schwammigen Textur der Blöſsen. Der Wassergehalt der Blöſsen wechselt auſserordentlich mit der Provenienz und richtet sich auch nach der Art der Vorarbeiten.

An die Ermittelung des Wassergehaltes der verschiedenen Blöſsenarten schlossen die Vff. Unterss. über die Zus. der getrockneten Blöſsen an. Die Blöſsen wurden zu diesem Zweck vorher getrocknet und gemahlen; Asche wurde wie üblich, Fett durch Extraktion mit CS_2, N nach KJELDAHL-WILFARTH bestimmt. — Alle Blöſsen enthalten Fett, das also durch den Äscher- und Beizprozeſs nicht vollständig entfernt wird. Der Fettgehalt der Rotgerbereiblöſsen ist sehr gering. Die Bauchteile sind am fettreichsten. Betreffs des Aschengehaltes der verschiedenen Blöſsen traten nur geringe Unterschiede auf. — Der N-Gehalt der wasser-, asche- u. fettfreien Blöſsensubstanz ist bei ein und demselben Individuum an den verschiedensten Stellen und bei Individuen derselben Tierart konstant. Die Blöſsen mehrerer Tierarten haben denselben N-Gehalt: 1. Blöſsen von Rind, Kips, Roſs, Schwein, Kameel:

17,80% N. — 2. Blöfsen von Ziege, Hirsch, Reh: 17,40% N. — 3. Blöfsen von Schaf, Hund, Katze: 17,10% N. Kennt man also die Abstammung des Leders, so kann man aus dem N-Gehalt der wasser-, asche- und fettfreien Ledersubstanz den Gehalt derselben an Blöfsentrockensubstanz und gerbenden Stoffen, also den Durchgerbungsgrad des Leders genau berechnen.

Zum Schlusse haben die Vff. noch die Elementaranalyse in einer Anzahl der von ihnen untersuchten Blöfsen ausgeführt und dabei eine nicht erwartete Übereinstimmung bei den verschiedenen Blöfsen erhalten.

Elementarzusammensetzung der trocknen, fett- und aschefreien Blöfsen.

	C	H	N
Geschwitzte Rindsblöfse, linker Croupon	50,51	6,43	17,88
Gekälkte Rindsblöfse, Croupon . . .	50,33	6,49	17,84
Kalbsblöfse	50,21	6,46	17,78
Rofsblöfse, Kern	50,20	6,44	17,93
Kameelblöfse	50,02	6,43	17,67
Schweineblöfse	49,90	6,31	17,84
Rhinozerosblöfse, Narbenseite	49,89	6,34	18,22
„ , Fleischseite	50,39	6,40	17,93
„ , ganze Blöfse	50,29	6,39	17,98
Ziegenblöfse	50,31	6,35	17,48
Hirschblöfse	50,34	6,38	17,42
Rehblöfse	50,14	6,37	17,38
Schafblöfse, Kern	50,19	6,49	17,05
Katzenblöfse	51,10	6,51	17,05
Hundeblöfse	50,26	6,45	16,97
Gelatine, bakteriologische	49,91	6,35	17,72

Gruppen	C	H	N	O
I. Rindsblöfse, Kalbsblöfse, Rofsblöfse Kameelblöfse, Schweineblöfse, Rhinozerosblöfse	50,21	6,42	17,84	25,53
II. Ziegenblöfse, Hirschblöfse, Rehblöfse	50,26	6,37	17,43	25,94
III. Schafblöfse, Hundeblöfse	50,23	6,47	17,01	26,29
IV. Katzenblöfse	51,10	6,57	17,05	25,34

Der S-Gehalt betrug bei: Rindsblöfse, Kalbsblöfse, Rofsblöfse, Schafblöfse, Ziegenblöfse 0,20—0,23%, bei Gelatine 0,50%.

Glutin hat die Zusammensetzung:

	C	H	N
Nach Fremy	50,0	6,5	17,5
Nach Schützenberger	50,0	6,7	18,3

Die Zus. der Blöfsen nach den Unterss. der Vff. kommt also derjenigen des Glutins sehr nahe. Die Blöfsensubstanz ist vermutlich ein chemisch einheitlicher Körper oder ein Gemisch von isomeren oder wenigstens nahezu gleichartig zusammengesetzten Körpern. Rollet's und Reimer's Annahme, dafs das Corium ein Gemisch von Bindegewebssubstanz (mit 48,45% C) und Coriin (mit 45,91% C) darstelle, ist somit nicht bestätigt worden. (D. **287**. 258—63. 283—85. 300—302. Tharand. Forstakademie.) Hefelmann.

Schluſs der Redaktion: den 9. Mai 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. **Nr. 22.** **31. Mai.**

Apparate.

Karl Seubert, *Über die Verwendung von Glycerin als Heizflüssigkeit im Soxhlet'schen Trockenapparate.* Bei Verwendung von Kochsalzlsg. in dem von SOXHLET (**91.** II. 289) angegebenen Apparat entstanden nach kurzer Zeit undichte Stellen, indem durch die Einw. der Lsg. auf die an den Lötstellen in galvanischem Kontakt befindlichen Metalle eine Auflösung derselben erfolgte. Besser eignet sich ein Nichtelektrolyt, der nicht feuergefährlich ist, zur Füllung, und als solchen empfiehlt der Vf. eine 60%ige Glycerinlsg., die bei 108—109° sd. Diese Lsg. hat sich bisher gut bewährt. (ZAng. 1893. 223—24.) BODLÄNDER.

C. Lonnes, *Apparat zum Trocknen bei beliebiger, konstanter Temperatur im luftverdünnten Raume oder bei gewöhnlichem Luftdruck.* Der doppelwandige, aus Kupfer getriebene Kessel (Fig. 86) ist oben durch einen 4 mm dicken, luftdicht aufsitzenden kupfernen Deckel *a* geschlossen. Als Zwischenlage kann ein Gummiring dienen. *b* ist eine Öffnung für das Thermometer, *c* die in den Innenraum gehende Röhre, *d* dient zum Ablassen der Heizflüssigkeit. Der dickwandige Gummischlauch *e* mit Quetschhahn *f* dient zur Verb. des Innenraumes mit der Luftpumpe. Der Kugelkühler *g* soll die zur Heizung dienenden Dämpfe kondensieren. Der Einsatz *h* mit durchlöcherten, verstellbaren Platten *i* ist herausnehmbar. Die Lötungen sind aus Hartlot. — Zum Gebrauche füllt man 30 ccm der zu verdampfenden Fl. ein, setzt *g* auf, fettet den Deckel *a* schwach ein (oder legt einen Gummiring ein), setzt den Deckel auf u. verbindet den Apparat mit der Luftpumpe. Ein Vakuum bis auf 12—20 mm ist leicht zu erreichen. Während des Trocknens läfst man die Pumpe immer saugen. Die Heizflüssigkeit läfst sich durch *o* nach Auslöschen des Brenners während des Evakuierens wechseln. Beim Schlufs des Trocknens schliefst man *f*, hebt die Verb. mit der Luftpumpe auf u. läfst durch vorsichtiges Öffnen von *f* langsam Luft in den Apparat. — Als Heizflüssigkeiten werden empfohlen: CS_2 (43—45°), Chlf. (58—60°, 90—95%ig. A. (75—77°), W. (96—99°), Toluol v. K. 111° (107—109°), Isoamylalkohol (125—128°). — Der Apparat wird empfohlen zum Vortrocknen von Seife, zum Entwässern von Weinextrakt etc. (Bezugsquelle: C. GERHARDT in Bonn.) (ChZ. **17.** 502.) HEFELMANN.

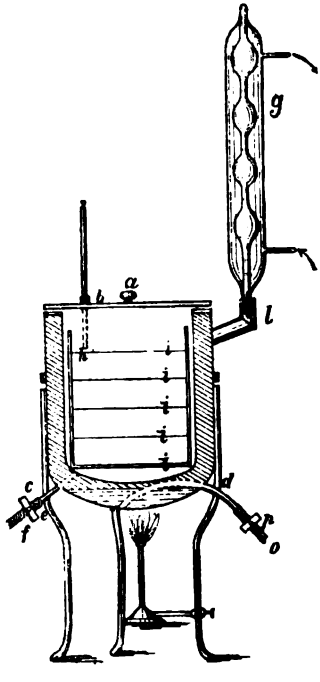


Fig. 86.

Felix Ottel, *Über die Elektrolyse von Kupfersulfat und ein exaktes Kupfervoltameter.* Bei der Elektrolyse von Kupfersulfat werden stets etwas geringere Mengen von Cu am negativen Pol ausgeschieden, als dem FARADAY'schen Gesetze entspricht. Die Ursache liegt in dem Auftreten von Überschwefelsäure, welche am negativen Pol wieder reduziert wird und dadurch Stromverlust bedingt. Die Verluste waren am gröfsten bei Anwendung einer grofsen Kathode neben kleiner Anode und bei hohem Säuregehalt der $CuSO_4$-Lsg. Viel geringer sind die Verluste, wenn Bleianoden genommen werden. Dieselben überziehen sich dann mit einer braunen Schicht von PbO_2, und es findet keine Bildung von Überschwefelsäure statt. Die Stromverluste konnten nun fast ganz beseitigt werden, wenn durch Zusatz einer reduzierenden Substanz, als welche Alkohol am geeignetsten sich erwies, die Bildung der Überschwefelsäure verhindert wurde. Vf. erhielt so eine Cu-Abscheidung von 99,5—99,9% der Theorie. — Bekanntlich giebt das Kupfervoltameter — zwei Kupferbleche in nahezu gesättigter $CuSO_4$-Lsg. nicht immer brauchbare Werte. Bei Stromdichten unter 0,3 Ampère pro 1 qdm fallen dieselben zu hoch aus, weil das abgeschiedene Cu oxydulhaltig ist. Versuche des Vfs. zeigten nun, dafs man für das Voltameter mit Vorteil eine Lsg. von 15 g $CuSO_4$, 5 g H_2SO_4, 5 g A. und 100 g W. anwenden kann. Ein so beschicktes Voltameter liefert auch noch bei einer Stromdichte von 0,06—1,5 Ampère pro 1 qdm genaue, mit dem Silbervoltameter übereinstimmende Zahlen. Dabei ist die von demselben absorbierte Spannung nur etwa halb so grofs, als bei dem gewöhnlichen Kupfervoltameter. (ChZ. **17**. 543—44. u. 577—78.) MUHEERT.

V. Goldschmidt, *Lötrohrbeschläge auf Glas. Mit einem Zusatze von* **A. Streng**. *Mit einer Tafel.* Der kleine Apparat, den der Vf. zur Erzeugung solcher Beschläge konstruiert hat, besteht aus einem Kohlenhalter, in den ein prismatisches Stück Kohle, auf welchem eine Glasplatte (Objektträger) ruht, eingeklemmt wird. Die Glasplatte wird von einem Stücke abgeschrägter Kohle überragt, mit einer kleinen Vertiefung zur Aufnahme des dem Versuch zu unterwerfenden Körpers. Bei solcher Anordnung überträgt sich der Beschlag auf das Glas und kann so einer weiter gehenden Unters. (u. Mkr., Prüfung auf Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit, Löslichkeit etc.) unter weit günstigeren Verhältnissen, als auf der Kohle unterworfen werden. A. STRENG betont in seinem Nachworte namentlich die Möglichkeit einer Ausnützung dieser Beschläge zu mikrochem. Unterss. (ZKr. **21**. 329—33. 5/5. Heidelberg. u. Gieſsen.) NIES.

Allgemeine und physikalische Chemie.

N. A. Bunge, *Zur Elektrolyse der metaleptischen Derivate organischer Säuren.* Bei der Elektrolyse halogen-substituierter organ. SS. wird nach Beobachtungen von KOLBE, KEKULÉ u. LASSAR-COHN die an der Anode auftretende Gruppe vollständig oxydiert. Vf. führt solches darauf zurück, dafs der an der Kathode sich entwickelnde H mit dem gleichfalls frei werdenden Halogen zu einer S. zusammentritt, bei deren Zersetzungen durch den Strom dann weiterhin das auftretende Halogen oxydierend wirkt. Um den H zu oxydieren, benutzt er nach dem Vorschlage von HABERMANN Quecksilberoxyd, welches er über das als Kathode dienende Quecksilber schichtet. Letzteres befindet sich nebst einer Lsg. von Na_2CO_3 in der einen Hälfte des durch Pergamentpapier geteilten Glases, in dessen anderer Hälfte sich die Lsg. des Elektrolyten befindet. In dieser Weise wurden elektrolysiert *Monochlor-* und *trichloressigsaures Kali*. Es entwichen nur CO_2, aus s. Lsg. zudem Cl; CO nur eine Spur. Im allgemeinen wurde dasselbe bei der Elektrolyse der Kalisalze von *Orthochlor-* u. *Metanitrobenzoësäure* beobachtet. Wurde im letzteren Falle die Wirkung des H nicht wie oben paralysiert, so reducierte er die Nitrosäure. (Ž. [1.]; **24**. 690—94. 5/9. [2/12*.] 92. Kiew. Techn. Univ.-Lab.) WIHTOL.

A. Ditte, *Untersuchung über das Leclanchéelement.* Vf. teilt eine ausführliche Unters. der chemischen u. thermischen Vorgänge mit, die in einem Leclanchéelemente stattfinden. (Cr. **116**. 812—15. [17/4.*].) SACHSSE.

F. Stanley Kipping, *Notiz über die Schmelzpunkte von Verbindungen ähnlicher Konstitution.* In der folgenden Tabelle sind die vom Vf. im Verlauf seiner Untersuchungen beobachteten F. zusammengestellt.

n ungerade Zahl.

n	Gruppe	Säure $C_nH_{2n+1}\cdot COOH$	Keton $(C_nH_{2n+1})_2CO$	Oxim $(C_nH_{2n+1})_2C:NOH$	Alkohol $(C_nH_{2n+1})_2CHOH$	Acetat $(C_nH_{2n+1})_2CH.O.CO.CH_3$
5	Capron	−1,5°	14,6°	—	—	—
7	Capryl	+16,5	40,5	19,5—20°	49,5—50°	—
9	Caprin	31,3—31,4	58	—	—	—
11	Laurin	43,6	69	39—40	75—76	34—35°
13	Myristin	53,8	76—77	47—48	80,5—81,5	45—45,5
15	Palmitin	62	82—83	57—58	84—85	47—49
17	Stearin	69,2	88	63	—	—
			n gerade Zahl.			
6	Heptyl	−10,5	30,5	—	41—42	—
8	Nonyl	+12,5	50,5	11—12	60,5—61	—

F. der Ketone der ersten Reihe steigt mit der Anzahl der C-Atome, aber die Steigerung wird bei zunehmender Anzahl der C-Atome immer kleiner. F. der Ketone ist 16—26° höher als der der entsprechenden Säuren. Die Formel von MILLS für F. der Ketone, $\frac{\beta(x-c)}{1+\gamma(x-c)}$, wo β, γ u. c Konstanten, x die Anzahl der C-Atome bedeutet, stimmt nicht für die hier zusammengestellten Ketone. Da MILLS seine Konstanten aus Ketonen von verschiedenem Typus berechnet hat, u. isomere Ketone nicht gleichen F. haben, können die Konstanten nicht richtig berechnet sein. Die Oxime haben niedrigeren F. als ihre Ketone. F. der sekundären Alkohole ist höher als der der Ketone, aus denen sie entstanden sind, u. auch höher als der ihrer Acetate. In der Reihe der Heptyl- u. Nonylderivate finden ähnliche Regelmäfsigkeiten statt; es sind aber die Differenzen in den F. meist gröfser als in der ersten Reihe. (JCh. **63**. 465—68. London.) BODLÄNDER.

Raoul Pictet, *Allgemeine Methode der chemischen Synthese.* Nachdem Vf. festgestellt hat, dafs die chemischen Rkk. bei niederen Temperaturen aufhören und sich mit steigender Temperatur nach u. nach in einer bestimmten Reihenfolge entwickeln (vgl. S. 458), hat Vf. diese Methode zur direkten Synthese von Verbb. angewandt. *Synthese des γ-Dinitronaphtalins.* Ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauch. Salpetersäure wird auf −55° bis −65° abgekühlt, wobei es etwas dickflüssig wird. Man läfst feingepulvertes Naphtalin auf −65° abkühlen und läfst das Pulver in sehr kleinen Portionen unter lebhaftem Umschütteln in die Säure fallen. Den Kolben, in welchem die Rk. vorgenommen wird, läfst man natürlich in der Kältemischung stehen, um ihm die während derselben entwickelte Wärme zu entziehen. Bei den angestellten Verss. wurde während der ganzen Operation die Kältemischung auf −110° bis −120° gehalten. Unter −60° mufs man äufsere Arbeit (durch starke elektrische Funken) anwenden, um die Verb. zu bewirken, von −55° bis −50° an beginnt die Verb. von selbst. Die kritische Temperatur der Operation liegt also ca. bei −60°. Bei Einführung des Naphtalinpulvers auf einmal unter −60° und bei Anwendung des Funkens als Energiequelle, oder durch Hineinwerfen des Naphtalinpulvers in die saure

Fl. in sehr kleinen Mengen bei —50° wurden dieselben Rkk. erhalten, nämlich eine grofse Menge von γ-Dinitronaphtalin, im Mittel von einigen Verss. : 46% γ-Dinitronaphtalin, 22,7% α-Nitronaphtalin, 31,3% Dinitronaphtalin. Je niedriger die Temperatur ist, um so mehr überwiegt das γ-Dinitronaphtalin die anderen Prodd. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man fast nur α-Nitronaphtalin.

Synthese der Nitrotoluole. Das Toluol bildet bei Einw. von Salpetersäure zwei isomere Derivate, o-Nitrotoluol, K. 222°, und p-Nitrotoluol, F. 54°, K. 237°. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, und zwar bei 0° und bei —55°, wobei das abgekühlte Toluol tropfenweise dem Säuregemisch zugesetzt wurde. Bezeichnet man mit 1 das Gewicht des p-Nitrotoluols, das bei 0° erhalten wird, so findet man 5,5 für das Gewicht desselben Körpers bei —55°.

Synthese der Nitrophenole. Die Temperatur, bei welcher die Rk. durch die ganze Masse noch stattfindet, liegt bei —65°. Läfst man den elektrischen Funken durch das Gemisch hindurch springen, so kann man die totale Rk. ohne wahrnehmbare Temperaturerhöhung herbeiführen. Die Kältemischung während der ganzen Operation wurde auf —110° bis —120° gehalten. Bei —65° ist das Gewicht des p-Toluols fünfmal gröfser als bei —40°. Die Nitrifikation von Naphtalin, Toluol und Phenol wird also durch die methodische Anwendung von niederen Temperaturen in Verb. mit der von aufsen zugeführten elektrischen Energie in weitgehendem Mafse verändert. (Cr. **116**. 815—17. [17/4.*].) SACHSSE.

W. Ometiansky, *Zur Frage über den Einfluſs der Verd. auf die Schnelligkeit chemischer Reaktionen.* Bei den Rkk. zweiter Ordnung, den „dimolekularen" Rkk., verläuft der Prozefs im Sinne der Asymptotengleichung der Hyperbel und läfst sich durch die gleichseitige Hyperbel graphisch darstellen. Die Geschwindigkeit k ist umgekehrt proportional der Verd. v, also kv konstant. Vf. untersucht die Giltigkeit dieses „Normalgesetzes für Rkk. zweiter Ordnung" an den Rkk.:

$$\text{I. Iso-}C_4H_9(OH) + (C_2H_3O)_2 = CH_3.CO.C_4H_9O + C_2H_4O_2 \text{ und}$$
$$\text{II. } (C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ.$$

Rk. I., ausgeführt in Lgg. von 1—300 Vol. Benzol, II. in Lgg. von 15—150 Vol. Aceton. Die reagierenden Körper werden im Verh. der Molk.-Gew. genommen; erwärmt im Glycerinbade bis 100°. Bei geringer Verdünnung wird eine Beschleunigung des Vorganges beobachtet, bei gröfserer wächst das Prod. kv, während k im Verlaufe einer Beobachtung fast konstant bleibt, bei grofser Verdünnung endlich erst wird kv = konstant. Für Rk. I. kv annähernd = 0,68, für Rk. II. = 1,22. Es sind also die Bedingungen der Rk. in mehr oder weniger verd. Lsg. nicht dieselben, da in letzterem Falle durch die in Umsetzungen getretenen Anteile sekundäre Wirkungen ausgeübt werden. (Ž. [1.] **24**. 647—63. 8/8. [3/12.*] 92. St. Petersburg. Univ.-Lab.].) WIHTOL.

S. Tanatar, *Einige thermochemische Daten über die αβ-Dibrompropionsäure.* Die nach TOLLENS und MUNDER dargestellte S. schm. bei 63,5°, erstarrt bei 61,7°. Beim Übergang der niedriger schm. in die beständigere, höher schm. Modifikation wird eine mol. Wärmetönung von +0,466 bis +0,775 cal. beobachtet. Vf. glaubt daher an die Existenz noch einer dritten, zwischen beiden liegenden Modifikation, Mol.-Lösungswärme im Mittel —3,989 cal. Neutralisationswärme (bestimmt mit den beiderseitigen $^1/_{10}$-Normallösungen) mit KOH als Mittel aus fünf Beobachtungen +15,436; beim direkten Lösen der S. in KOH-Lsg. erhalten +11,421. Bei der Umsetzung von HCl mit $C_3H_3KBr_2O_2$ erhalten im Mittel — 0,960 cal. Bei der Umsetzung von αβ-$C_3H_4Br_2O_2$ mit KCl erhalten +0,707 cal., von αβ-$C_3H_4Br_2O_2$ mit Na-Acetat +1,916 cal.; es erfolgt also vollständige Verdrängung der Essigsäure. Beim Hinzufügen von überschüssiger S. im festen Zustande zur Lsg. des Kalisalzes

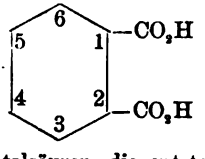
erhalten —4,005 cal., gleich der Lösungswärme, woraus hervorgeht, daſs ein etwa entstehendes saures Salz in Lsg. dissociiert ist. Bei der Einw. von KOH auf das neutrale Kalisalz spaltet sich ein HBr ab; mit beiderseitigen Lsgg. erhalten +13,532 cal. Beim Lösen der S. in $^1/_{10}$Kalilauge erhalten +24,826 cal., was unter Berücksichtigung der Lösungs- u. Neutralisationswärme (—15,431 u. +3,989 cal.) der Wärmetönung +13,384 cal. entspricht. Die Gefrierpunktserniedrigung wss. Lsgg. ist für beide Modifikationen dieselbe, woraus zu ersehen, daſs in wss. Lsg. keine Polymerisation statthat. (Ž. [1.] **24**. 615—20. 26/5. [8/10.*] 92. Chem. Lab. der Odessaer Universität.) WIHTOL.

Organische Chemie.

Mitteilungen *aus dem mineralogischen Institut der Universität Straſsburg* (Nr. 18—21 vergl. unter Mineralogischer Chemie S. 992).

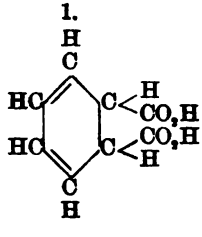
22. **F. Stöber,** *Krystallform des Disalicylaldehyds (Parasalicyls)*, $C_{14}H_{10}O_3$. Mit drei Figuren. Die ihrem Typus nach sehr verschiedenen, stark doppeltbrechenden Krystalle sind monoklin mit a : b : c = 0,7143 : 1 : 1,6612; ac = 58° 51′. (ZKr. **21**. 342—43. 5/5. Straſsburg.) NIES.

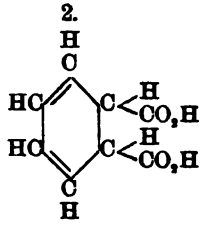
V. Villiger, *Zur krystallographischen Kenntnis der hydrierten Phtalsäuren und des p-Diketohexamethylens. Mit 15 Figuren.* Die Aufgabe, die sich der Vf. gestellt hat, besteht darin, die neuerdings von V. BAEYER beschriebenen, hierher gehörigen Körper krystallographisch zu untersuchen und dadurch die von MUTHMANN und RAMSAY (**89**. II. 649) erhaltenen Resultate zu vervollständigen. Der Vf. bedient sich bei der Formulierung und der Nomenklatur der V. BAEYER'schen Vorschläge, wonach die Doppelbindung durch Δ und ihr Ort durch die Nummer des mit dem folgenden doppelt verbundenen Kohlenstoffatoms nach beigegebenem Schema bezeichnet wird, während die beiden isomeren Formen der hydrierten Phtalsäuren, die entstehen, je nachdem die beiden Carboxyle auf der gleichen oder auf entgegengesetzten Seiten der Ebene des Hexamethylenringes sich befinden, als „cis" oder „maleïnoid" und als „trans" oder „fumaroid" bezeichnet werden.



1. *Trans-(fumaroide) $\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure.* Während fast alle Lösungsmittel schlecht entwickelte Krystalle liefern, sind meſsbare, aber undurchsichtige nur aus Eisessig erhältlich. Sie sind vermutlich rhombisch mit 0,394 : 1 : 1,508.

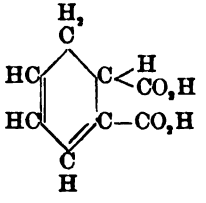
2. *Maleïnoide $\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure*; die gelben, schlecht ausgebildeten Krystalle, aus W. oder Ä. erhalten, sind monoklin mit 1,404 : 1 : 1,417; ac = 63° 30′.



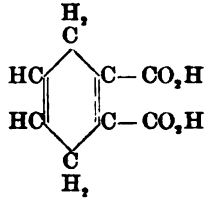


3. *$\Delta^{3,4}$-Dihydrophtalsäure.* Die nach (100) tafelförmigen, aus A. erhaltenen Krystalle sind monoklin mit 1,45 : 1 : 1,602; ac = 74° 56′.

3.



4.



4. *$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure.* Aus kaltem W. setzen sich zwei nach den bildenden Formen übereinstimmende, nach dem Typus durchaus verschiedene Krystallisationen ab, die aber nach ihrem Verhalten beim Erhitzen und nach der Übereinstimmung ihres optischen Verhaltens durchaus identisch sein dürften, so dafs der Vf. geneigt ist, die Unterschiede auf Verunreinigung der einen Form durch eine isomorphe Säure zn beziehen. Die eine ist dünntafelig nach (010), die andere dicktafelig nach (100):

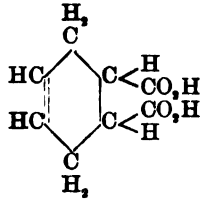
dünntafelig: a : b : c = 0,8925 : 1 : 0,4400; ac = 74° 43′;
dicktafelig: a : b : c = 0,8734 : 1 : 0,4343; ac = 74° 5,5′.

Die Krystalle beider Typen sind auffallend wenig doppeltbrechend, haben aber eine grofse Dispersion der Axen.

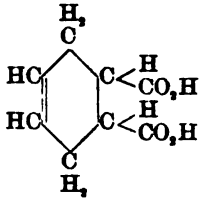
5. *Fumaroide Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure*; die kleinen, aus Eisessig hergestellten farblosen Krystalle sind monoklin mit 0,3997 : 1 : 1,737; ac = 78° 2′.

6. *Maleïnoide Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure.* Die aus A. nach der c-Axe, aus W. nach der a-Axe prismatischen Krystalle sind monoklin mit 1,3350 : 1 : 1,5070; ac = 69° 58′.

5.

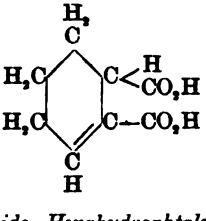


6.

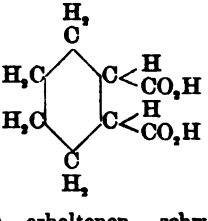


7. *Δ^{2}-Tetrahydrophtalsäure;* die farblosen, teils nach der b-, teils nach der c-Axe gestreckten Krystalle sind monoklin mit 1,53811 : 1 : 1,36091; ac = 77° 30′.

7.



8.

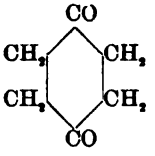


8. *Maleïnoide Hexahydrophtalsäure;* die aus A. erhaltenen, schwach doppeltbrechenden Tafeln sind triklin mit 0,4945 : 1 : 0,5566: ab = 93° 14,5′; ac = 93° 40′; ab = 91° 53′.

Nach diesen seinen eigenen Resultaten, sowie nach den Beobachtungen von Muthmann und Ramsay (89. II. 649) ordnet der Vf. die hydrierten Phtalsäuren, abgesehen von den triklinen ($\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure und cis-Hexahydrosäure) in zwei krystallographische Reihen an, von denen die eine die schwerlöslichen fumaroiden

Säuren samt der Phtalsäure selbst und der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure, die andere die leichtlöslichen maleïnoiden Säuren samt der $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure u. die Δ^{2}-Tetrahydrosäure umfaſst. Nach der beigegebenen Tabelle findet diese Reihenbildung ihren faſsbarsten Ausdruck (aber auch nur durch teilweisen Umtausch der Axen und Verdoppelung derselben) in der Länge der a-Axe, die bei der ersten Reihe zwischen 0,3535 und 0,4400, bei der zweiten zwischen 1,3609 : 1 u. 1,45 schwankt.

9.



9. *Zur Kenntnis des p-Diketohexamethylens;* die aus A. dargestellten, nach (100) tafelförmigen gelblichen Krystalle mit starker Doppelbrechung sind monoklin mit 1,0571 : 1 : 1,0932; ac = 80° 11′. (ZKr. **21**. 344—53. 5/5. München.) NIES.

S. Tanatar, *Die beiden Modifikationen der Monochloressigsäure.* Die gewöhnliche *Monochloressigsäure* schm. bei 63° und geht beim langsamen Abkühlen in eine bei 52° schm. Modifikation über. Letztere ist jedoch äuſserst unbeständig und geht besonders leicht durch Impfen, doch auch ohne äuſserlich wahrnehmbare Ursache, plötzlich in die beständigen über, wobei pro Mol. 0,656 cal. frei werden. Die Lösungswärme der beständigeren Modifikation in W. ist (als Mittel aus fünf Beobachtungen) —3,470 cal., die der weniger beständigen nur —2,769 cal., woraus hervorgeht, daſs in wss. Lsg. der dynamische Unterschied beider verschwindet. Beim Lösen von Monochloressigsäure in $^1/_{10}$Normalkalilauge werden +10,950 cal. frei — beim Neutralisieren beiderseitiger $^1/_{10}$Normallösungen ist die Wärmetönung 14,350, so daſs auch hiernach sich als Lösungswärme 3,400 cal. ergeben. Aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen scheint hervorzugehen, daſs in Benzollsg. das Mol. dünner ist. (Ž. [1.] **24**. 694—98. 20/10. [2/12.*] 92. Odessa. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Johannes Wislicenus, *Über die Natur der Gemische von Angelikasäuredibromür und Tiglinsäuredibromür und die Ermittlung ihrer Zusammensetzung. Eine Antwort an Rudolph Fittig.* (S. 149; ferner **92**. II. 965.) Vf. wendet sich zunächst gegen die Bemerkung FITTIG's, daſs die Bestimmung der quantitativen Verhältnisse nach der indirekten Ausschüttelungsmethode unsicher sei. Es liegt in der Natur des Verf., daſs die Versuchsfehler gröſser sein müssen, als z. B. bei Mineralanalysen zulässig sind, jedoch sind die Resultate brauchbar und wenigstens annäherungsweise richtig, wie aus den beigegebenen Tabellen hervorgeht. Beweisend für die Abwesenheit von das Resultat trügerisch beeinflussenden Verunreinigungen (Bromwasserstoff, Angelikasäure, Tiglinsäure) ist die befriedigende Übereinstimmung der vom Vf. jedesmal angegebenen Summe der durch Berechnung der Titrierresultate ermittelten Dibromürmengen mit den durch direkte Wägung gefundenen und den theoretischen Werten.

Die Kritik FITTIG's über die Bestimmung des Vfs. hinsichtlich der Zus. der beiden von FITTIG herstammenden und Vf. übersandten Präparate erscheint nicht stichhaltig, indem zunächst die Versuchsbedingungen nicht ganz die gleichen waren. Es waren die Bedingungen der Mischungsfolge, unter denen Vf. arbeitete, der Bildung des abnormen Tiglinsäuredibromürs günstigere als bei FITTIG's Verss., u. war auch eine Verschiedenheit in der Intensität der Belichtung vorhanden.

Hinsichtlich der vom Vf. ausgeführten Analysen der beiden FITTIG'schen Präparate ist der Widerspruch nur ein anscheinender, da die Methode der Ausschüttlungsanalyse zur Zeit der ersten Analyse noch nicht ausgearbeitet war, und die Menge des in der Kälte ausgeschiedenen Tiglinsäuredibromürs nicht gewogen, sondern nur als anscheinend reiche Ausscheidung registriert wurde. Der Präparatenrest (1,9294 g) hat sicher nicht viel mehr als 18,25% Tiglinsäuredibromür enthalten; das gesamte Präparat FITTIG's kann dagegen nicht unwesentlich reicher an diesem Körper gewesen sein, wenn dasselbe nicht homogen war, sondern Anteile von gröſserem, neben

solchen von geringerem Tiglinsäuredibromürgehalte enthielt, was ziemlich wahrscheinlich ist. Höchst unwahrscheinlich scheint Vf. jedoch, dafs das FITTIG'sche Rohprod. „im wesentlichen" aus Tiglinsäuredibromid bestand.

Die „harten Kügelchen", welche aus dem abgepreßten Rohprodukt des FITTIG'schen Vers. 1 durch Auschütteln mit W., und zwar aus dem zunächst gebildeten Öle durch Ausziehen des leichter l. Angelikasäuredibromürs gewonnen wurden, enthalten keinenfalls mehr Tiglinsäuredibromür, als Vf. fand. Besondere Verss. zeigten, dafs das Grenzverhältnis, bei welchem ein Gemenge von festem Tiglinsäuredibromür und der öligen Wasserverb. des Angelikasäuredibromürs noch als feste Masse erscheint, durchaus von der Innigkeit der Mischung abhängig ist. Ein solches innigstes durch Zusammenschmelzen der beiden Dibromüre erhaltenes Gemisch, in welchem z. B. ca. 70% Tiglinsäure sich befindet, liefert beim Behandeln mit W. ein nicht zusammenbackendes Pulver und keine dickölige oder dickbreiige Masse.

Ähnlich wie beim Zusammenschmelzen fallen die Gemenge von festem Tiglinsäuredibromür und der öliger Angelikasäuredibromürverb. aus, wenn man einer Lsg. des ersteren in letzterer durch folgeweises heftiges Schütteln mit W. das leichter l. Öl allmählich entzieht.

Es beweist somit das Ölig- oder Breiigwerden eines Gemenges von ca. 1 Teil Angelikasäuredibromür und 3 Teilen Tiglinsäuredibromür nichts gegen die Bildung harter, nicht klebender Kügelchen, welche noch reicher an Angelikasäuredibromür sein können. Die FITTIG'schen Angaben über die Gröfse der an reinem Tiglinsäuredibromür erzielten Ausbeuten bei der Verb. von Angelikasäure mit Brom sind daher unzuverlässig. (A. **274**. 99—119. 8/3. [15/1.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Albert Colson, *Die Stereochemie der Äpfelsäureverbindungen.* Die Derivate der Äpfelsäure bilden häufig Ausnahmen von der Regel des Asymmetrieproduktes. *Acetyläpfelsäure* wird durch Auflösen des unten zu beschreibenden Anhydrids in W. gewonnen. Die Verb. schm. bei 139° und ist in W. ll., ihr $[\alpha]_D$ liegt für jede Verdünnung zwischen —10° bis —11°. Nach dem Asymmetrieprodukt müfste sowohl die Äpfelsäure als die Acetyläpfelsäure die entgegengesetzte Drehung haben. Die vier Radikale an den Eckpunkten des Tetraeders sind H, CO_2H, OH und $CH_2.CO_2H$ in der Äpfelsäure und H, CO_2H, $C_2H_3O_2$ und $CH_2.CO_2H$ in der Acetyläpfelsäure. Die Verwandlung von OH in die schwerere Gruppe $C_2H_3O_2$ hat einen Wechsel in dem Vorzeichen des Drehungsvermögens zur Folge. Es würde ein zweiter Wechsel in dem Vorzeichen stattfinden, der das Substitutionsprodukt der Äpfelsäure wieder bezüglich der Drehung gleichmachen müfste, wenn $C_2H_3O_2$ schwerer wäre als CH_2CO_2H, indes haben beide Radikale dasselbe Gewicht. Um diese Schwierigkeit zu lösen, mufs man eine weitere Hypothese, die Berücksichtigung der Hebelarme, in Betracht ziehen. Nun wiegt in CH_3COOH das entfernteste Radikal OH = 17, in der Gruppe $OCOCH_3$ wiegt das entfernteste Radikal CH_3 = 15. Alles müfste also so verlaufen, als ob das Radikal CH_2CO_2H schwerer wäre als sein isomeres Radikal, und doch ist dies nicht der Fall.

Acetylmalate. Dieselben sind meist in W. l. mit Ausnahme des Fe- und des Ag-Salzes. Das neutrale K-Acetylmalat lenkt ebenso wie das Ba-Salz nach links ab. Die Ablenkung scheint von der Natur der Base unabhängig zu sein, da sie für beide Salze gleich grofs beobachtet wurde.

Anhydrid der Acetyläpfelsäure. Läfst man auf Linksäpfelsäure Acetylchlorid einwirken, so erhält man nach Dest. des überschüssigen Chlorids eine feste M. des Anhydrids $C_6H_6O_5$. Das Anhydrid bildet eine weifse, perlmutterglänzende Verb., die bei 59° schm. Im geschmolzenen Zustande bei 60° dreht sie nach links —1° 40′ für eine Schicht von 5 mm Dicke, im überschmolzenen Zustande bei 25° fällt die Drehung auf —1° 15′. In dem Anhydrid, das krystallisiert, einen festen F. zeigt und alle

Eigenschaften einer bestimmten Verb. hat, findet man die Eigenschaft wieder, die Vf. schon an anderen organischen Körpern beobachtet hat (S. 593), nämlich eine beträchtliche Schwankung des Rotationsvermögens unter dem Einflusse minimaler Temperaturschwankungen. Vf. kann also seine früheren Schlufsfolgerungen nicht ändern. AIGNAN hat (S. 919) dem Vf. wegen der von demselben angewandten Präparate einige Einwürfe gemacht, die Vf. dahin beantwortet, dafs er mit denselben Verbb. wie GUYE gearbeitet habe. Wenn diese Verbb. also, wie AIGNAN behauptet, Gemische sind, so ist auch die Basis, auf welcher GUYE das Asymmetrieprodukt aufgebaut hat, fehlerhaft. (Cr. **116**. 818—20. [17/4.*].) SACHSSE.

Victor Ragosin, *Darstellung und Eigenschaften des Zinkisopropyls.* Bisher war noch keine organische Zinkverb. mit sekundären, tertiären u. ungesättigten Radikalen bekannt. Vf. erwärmt 170 g Isopropyljodid in 100 g absolutem A. mit 100 g granul. Zink und fügt 2—3 g gepulvertes Zinknatrium hinzu. Nach 9 Stunden ist alles Isopropyljodid zersetzt. Das Prod. dest. bei 135—137° unter partieller Zers. und Abscheidung von met. Zn; K_{40}. 94—98°. Die Analysenresultate stimmen zur Formel $Zn(C_3H_7)_2$. Dasselbe stellt eine durchsichtige Fl. dar, die an der Luft stark raucht, sich aber schwierig selbst entzündet. Beim Aufbewahren im schlecht verschlossenen Gefäfs geht es durch O-Absorption in das in hemiëdrischen Prismen sich ausscheidende Alkoholat $Zn<^{OC_3H_7}_{OC_3H_7}$, das Isopropylat, über. (Ž. [1.] **24**. 549—52. Moskau. Lab. d. Prof. MARKOWNIKOFF.) WIHTOL.

P. Petit, *Calciumsaccharate.* Um die bei der Verb. von Kalk mit Saccharose eintretenden Wärmewirkungen zu messen, benutzt Vf. zwei Lsgg., die pro 1 l 1 Mol. $CaCl_2$, bez. 1 Mol. Saccharose oder 2 Mol. Natron enthalten. Man mischt in dem Kalorimeter die beiden ersten Lsgg. und setzt eine äquivalente Menge Natron hinzu. Zieht man die bei der Fällung des Kalkhydrates und bei der Einw. des Zuckers auf Chlornatrium entwickelte Wärme in Betracht, so findet man bei 7°:

$Ca(OH)_2$ fest + $C_{12}H_{22}O_{11}$ gelöst = $CaO.C_{12}H_{22}O_{11}$ gelöst . . . + 7,2 Cal.
$2[Ca(OH)_2]$ fest + $C_{12}H_{22}O_{11}$ gelöst = $2CaO.C_{12}H_{22}O_{11}$ . . . . +11,7 Cal.

Setzt man noch mehr Natron hinzu, so dafs 3 Mol. CaO auf 1 Mol. Zucker wirken, so erfolgt weiter keine thermische Wirkung, und man mufs daher schliefsen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur nur die beiden Saccharate $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$ und $C_{12}H_{22}O_{11}2CaO$ bestehen. Läfst man die Lsg. des Monocalciumsaccharats auf Kalkhydrat einwirken, so entsteht das Dicalciumsaccharat. Die dabei entwickelte Wärme läfst sich messen und giebt für die Gleichung:

$CaO.C_{12}H_{22}O_{11}$ gelöst + $Ca(OH)_2$ fest = $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$ gelöst . . +4,5 Cal.

Diese Zahl steht mit den oben angegebenen in Einklang. Das Monocalciumsaccharat kann sich mit Saccharose verbinden. Setzt man auf 1 Mol. des Saccharats steigende Mengen von Saccharose hinzu, so hat man steigende Wärmeentwicklung, bis das Verhältnis $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.3C_{12}H_{22}O_{11}$ erreicht ist. Die dabei entwickelte Wärmemenge beträgt:

$C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$ gelöst + $3C_{12}H_{22}O_{11}$ gelöst = $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.3C_{12}H_{22}O_{11}$ . . 3,1 Cal.

Von diesen gelösten Verbb. kann man indes nur schwer zu festen Verbb. gelangen, da hierbei Veränderungen eintreten. (Cr. **116**. 823—26. [17/4.*].) SACHSSE.

A. Michaelis, *I. Über die Thionylamine.* Nach den bis jetzt erhaltenen Thionylverbb. vereinigt sich das Thionyl SO aufser mit Chlor, Brom und Cyan leicht 1. mit zwei Oxyalkylen zu Estern; 2. mit zwei einatomigen KW-stoffradikalen zu Sulfoxyden; 3. mit Stickstoff, resp. mit dem Hydrazinradikal R.NH.N= oder dem Aminradikal R.N= zu den Thionylhydrazonen oder Thionylaminen.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Die Unterss. des Vfs. und seiner Schüler über die Thionylamine bestätigen im allgemeinen den Satz: Die primären Amine der aliphatischen u. aromatischen Reihe sind dadurch charakterisiert, daſs sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen."

Allgemeine Resultate: 1. Die primären Amine der aliphatischen Reihe setzen sich in äth. Lsg. mit Thionylchlorid glatt nach der Gleichung um:

$$SOCl_2 + 3Ak.NH_2 = AkN : SO + 2AkNH_2Cl.$$

Das HCl-Salz dieser Amine reagiert mit $SOCl_2$ nicht. Aliphatische Thionylamine entstehen ferner leicht aus einem aliphatischen Amin und Thionylanilin, z. B.:

$$C_2H_5NH_2 + C_6H_5N : SO = C_2H_5N{=}SO + C_6H_5NH_2.$$

Die Thionylamine sind an der Luft rauchende, erstickend riechende Fll., sieden unzersetzt und werden durch W. in Amin und SO_2 zersetzt.

2. Das Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$, bildet mit $SOCl_2$ nicht ein Thionylamin, sondern Benzaldehyd und salzsaures Benzylamin neben einer schwefelhaltigen Verb. $N_2H_2S_2$ (?), welche sofort weiter verändert wird. Eine noch glattere Umsetzung erfolgt mit Thionylamin.

3. Die Amine der aromatischen Reihe und deren salzsauren Salze setzen sich mit Thionylchlorid nach der Gleichung um:

$$C_6H_5NH_2Cl + SOCl_2 = C_6H_5N{=}SO + 3HCl.$$

Es ist hierbei ein Zusatz von Bzl. zu dem HCl-Salz nötig, da sonst blaue, wl. Farbstoffe entstehen.

Die einfachen aromatischen Thionylamine (K. unzersetzt, gelbe Fll.) werden durch Alkali in primäres Amin und schwefligsaures Salz übergeführt, z. B.:

$$C_6H_5 : SO + 2NaOH = C_6H_5NH_2 + Na_2SO_3.$$

Die Beständigkeit derselben gegen W. wächst mit der Zahl der Methylgruppen im aromatischen Rest.

α- und β-Naphtylamin bilden ebenfalls mit Thionylchlorid leicht Thionylamine, und ist α-Thionylnaphtylamin gegen W. beständiger, als die β-Verb.

4. Aromatische Amine mit durch Cl-, Br-, J-, F- oder NO_2-Gruppe substituiertem Wasserstoff geben, wie die einfachen Amine, leicht Thionylamine. — Durch Substitution von H durch OH oder CO_2H entstehende Amidophenole, resp. Amidobenzoësäuren bilden keine Thionylverbb.; wird aber der Wasserstoff des Hydroxyls oder Carboxyls durch ein Alkyl ersetzt, so wirkt $SOCl_2$ leicht normal ein. So wird ein Thionylanisidin (I) u. ein Thionylamidobenzoësäuremethylester (II) leicht erhalten:

I	II	III
$C_6H_4<^{OCH_3}_{N : SO}$	$C_6H_4<^{COOCH_3}_{N : SO}$	$C_6H_4<^{N}_{N}>S$

5. p- u. m-Phenylendiaminchlorhydrat liefern beim Erhitzen mit $SOCl_2$ Thionylamine, $C_6H_4(N : SO)_2$ (fest; durch W. in $C_6H_4(NH_2)_2$ u. SO_2 zersetzt). — o-Phenylendiamin giebt sowohl mit $SOCl_2$, als auch mit Thionylanilin das Piazthiol (III).

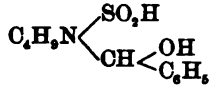
6. Benzidin, Tolidin, Amidostilben, Amidoazobenzol und Diamidoazobenzol (Chrysoïdin) bilden leicht Thionylamine, die beiden letzteren die Verbb. $C_6H_5N{=}N.C_6H_4N : SO$, resp. $C_6H_5N{=}NC_6H_3(N : SO)_2$.

Feuchte Luft oder wenig W. führen die Thionylamine in Verbb. der Amine mit SO_2, und zwar im allgemeinen in solche aus 1 Mol. Amin und 1 Mol. SO_2 und solche aus 2 Mol. Amin u. 1 Mol. SO_2 über. Erstere sind bei aromatischen Aminen unbeständig und gehen in die zweite über. Aliphatische Amine liefern in den Anfangsgliedern leicht die ersteren, in den höheren Gliedern beide Verbindungsarten.

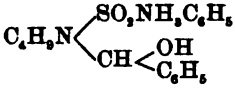
Mit aromatischen Aldehyden scheiden alkoh. Lsgg. des Thionylamins (bei aromatischen Gliedern unter Zusatz des Amins) unter Wasseraufnahme sofort feste, meist schön krystallisierende Verbb. der Sulfite mit dem Aldehyd aus, welche auch direkt aus den Sulfiten und Aldehyd entstehen (SCHIFF).

Die Verbb. von 1 Mol. Amin mit 1 Mol. SO_2 sind wahrscheinlich Thionaminsäuren, und jene mit 2 Mol. Amin die Salze dieser Säuren. Zu jedem Thionylamin gehören daher vier Verbb., z. B. Ausgangsverb.: *Isobutylthionylamin*, $C_4H_9N:SO$. — Abgeleitete Verbb.: 1. *Isobutylthionaminsäure*, $C_4H_9NH(SO_2H)$. — 2. *Isobutylthionaminsaures Isobutylamin*, $C_4H_9NH(SO_2NH_3C_4H_9)$. — 3. *Benzaldehydisobutylthionaminsäure* (IV). — 4. *Benzaldehydisobutylthionaminsaures Anilin* (V).

IV



V



Die aromatischen Amine bilden meistens die Verbb. 2. und 4.

Die sehr reaktionsfähigen Thionylamine von wahrscheinlich der Konstitution $R.N{=}S:O$ liefern interessante Umwandlungsprodukte, so z. B. giebt Thionylanilin mit Aminen leicht Farbstoffe.

Die Darst. des Thionylchlorids, $SOCl_2$, geschieht teils nach SCHIFF durch Einw. von SO_2 auf PCl_5, teils durch Einw. von SO_3 auf SCl_2, resp. SCl_4. Letztere Methode liefert ca. 80% reinen Thionylchlorids, ist billiger, erfordert aber mehr Arbeit. Als Nebenprod. entsteht nicht unbeträchtlich Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, und scheint die Rk. so zu verlaufen, daſs zunächst aus Vierfachchlorschwefel und Schwefelsäureanhydrid Thionylchlorid, Schwefeldioxyd u. Chlor (Zerfall von SO_2Cl_2 in $SO_2 + Cl_2$) sich bilden, welch' letzteres neue Mengen von SCl_2 in SCl_4 überführt.

Bei Einw. von SCl_4 auf 2 Mol. SO_3 entsteht das Prod. $S_2O_5Cl_2$.

$$SCl_4 + 2SO_3 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Zur Ausführung wird S_2Cl_2 durch Chlor bei Eis- und Kochsalzkühlung in SCl_2 übergeführt, dann zu letzterem bei 0° SO_3 destilliert und schlieſslich das Prod. abdestilliert. In dem Destillat wird noch vorhandenes SCl_2 durch Zusatz von Schwefel in höher sd. S_2Cl_2 übergeführt und dann das Thionylchlorid von diesem abdestilliert. (A. **274**. 173—86. 21/3. [19/1.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis und **O. Storbeck**, *1. Die Thionylamine der aliphatischen Reihe.* Es wurden nach den in der vorigen Abhandlung erwähnten Methoden folgende Verbb. dargestellt: 1. *Thionylmethylamin*, $CH_3N:SO$ (K. 58—59°, farbl. oder schwach gelbliche, an der Luft rauchende Fl.), erhalten durch Einw. (zuerst Kältemischung, dann bei gewöhnlicher Temperatur) von Methylamin auf eine Lsg. von Thionylanilin in Toluol nach der Gleichung:

$$CH_3NH_2 + C_6H_5N:SO = CH_3N:SO + C_6H_5NH_2.$$

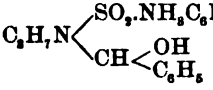
Die Verb. wird schon beim Schütteln mit W. in Methylamin u. Schwefeldioxyd zersetzt. — 2. *Thionyläthylamin*, $C_2H_5N:SO$ (K. 73°, farbl., an der Luft rauchende Fl., Geruch chlorkalkähnlich; durch W. zu schwefligsaurem Äthylamin zersetzt), sowohl durch Einw. von Thionylchlorid, als auch von Thionylanilin auf Äthylamin erhalten. — 3. *Thionylnormalpropylamin*, $CH_3.CH_2.CH_2.N:SO$ (K. 104°, riecht wie die Äthylverb.), wird erst durch wiederholtes Schütteln mit W. unter Bildung von schwefligsaurem Propylamin (s. u.) zersetzt, erhalten aus Thionylchlorid u. Normalpropylamin in äth. Lsg. — 4. *Thionylisobutylamin*, $(CH_3)_2CH.CH_2.N:SO$ (K. 116°, farbl. Fl. von süſslich stechendem Geruch, fettig anzufühlen, die Haut ätzend, durch W. beim Schütteln zersetzt), aus $SOCl_2$ u. Isobutylamin in Ä. — 5. *Thionylnormal-*

amylamin, $C_5H_{11}N : SO$ (K. 90° bei 65 mm, Fl. von mehr esterartigem Geruch, durch W. beim Schütteln zersetzt), mittels $SOCl_2$ und n-Amylamin.

Im Anschluſs an die Thionylamine stellten Vff. aus den aliphatischen Aminen und Schwefeldioxyd, welche sich sehr leicht mit einander vereinigen, folgende Sulfite oder eigentlich Thionaminsäuren oder deren Salze dar.

1. *Äthylthionaminsäure* (Äthylaminsulfit), $C_2H_5NH_2.SO_2$ (weiſses Pulver, all. in W., A.; auſserordentlich hygroskopisch), durch Einleiten von trockenem SO_2 in die äth. Lsg. von Äthylamin. — 2. *Normalpropylthionaminsäure* (n-Propylaminsulfit), $nC_3H_7NH_2.SO_2$ (weiſses Pulver). — 3. *Isobutylthionaminsäure* (Isobutylaminsulfit), $iC_4H_7NH_2.SO_2$ (weiſses, weniger hygroskopisches Pulver), mittels Isobutylamin und SO_2 in äth. Lsg., geht beim Liegen unter Abgabe von SO_2 in das *isobutylthionaminsaure Isobutylamin*, $2C_4H_9NH_2.SO_2$ (weiſses, in W. und A. ll. Pulver) über. — 4. *n-Amylthionaminsäure* (n-Amylaminsulfit), $nC_5H_{11}NH_2.SO_2$ (weiſses, mikrokrystall. Pulver), geht an der Luft unter SO_2-Verlust in das Salz $2C_5H_{11}NH_2.SO_2$ über.

Durch Versetzen der alkoh. Lsg. eines Thionylamins oder einer Thionaminsäure mit Benzaldehyd wurden dargestellt: 1. *Benzaldehydpropylthionaminsäure*, $C_3H_7NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 96°, weiſse Kryställchen aus A.; l. in A., all. in W., unl. in Ä.), mittels Thionylpropylamin oder Propylthionaminsäure; die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen oder Zusatz von H_2SO_4 unter Benzaldehydabscheidung, giebt mit Anilin das *Anilinsalz* $C_3H_7NH_2.C_6H_4NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ von der Konstitution:



(F. 145°, weiſse Krystalle, ll. in W., A.; durch Mineralsäuren zersetzt). — 2. *Benzaldehydisobutylthionaminsäure*, $C_4H_9NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 116—117°, der Propylverb. sehr ähnlich), Darst. analog der vorigen Verb., giebt das *Anilinsalz* $C_4H_9NH_2.C_6H_5NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 160°, weiſse Nadeln aus W.). — 3. *Benzaldehydamylthionaminsäure*, $C_5H_{11}NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 113°, weiſse Nadeln), giebt das *Anilinsalz* $C_5H_{11}NH_2.C_6H_5NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 138°). (A. **274**. 187—96. 21/3. [19/1.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis und **O. Storbeck**, *2. Über die Einwirkung des Thionylchlorids auf Benzylamin.* Das Benzylamin, welches den Übergang von den aliphatischen Aminen zu den aromatischen bildet, verhält sich gegen Thionylchlorid anders, als die übrigen Amine. Wird zu Benzylamin (5 g in 15 g wasserfreien Ä.) Thionylchlorid (18 g in 36 g Ä.) tropfenweise gegeben, so entsteht nicht Thionylbenzylamin, sondern Bittermandelöl, salzsaures Benzylamin und eine schwefelhaltige, noch nicht isolierte Verb., am einfachsten nach der Gleichung:

$$3C_6H_5CH_2NH_2 + SOCl_2 = 2C_6H_5CH_2NH_2HCl + C_6H_5COH + NHS.$$

In gröſserer Menge konnte ein schwefelhaltiger Körper aus Thionylanilin und Benzylamin erhalten werden. Je 1 Mol. derselben in wasserfreiem Ä. mit einander in Rk. gebracht, konnte diese nach der Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5CH_2NH_2 + C_6H_5NSO = C_6H_5CHO + C_6H_5NH_2 + NHS,$$

resp. infolge der Bildung von Benzylidenanilin aus Benzaldehyd und Anilin nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2NH_2 + C_6H_5NSO = C_6H_5CH{=}NHC_6H_5 + NH_2SO.$$

Die Rk. verlief unter mäſsiger Erwärmung, wobei sich ein fester Körper ausschied, dessen Zus. einem Gemisch gleicher Moleküle thioschwefelsauren u. trithionsauren Ammoniums, $(NH_4)_2S_2O_3.(NH_4)_2S_3O_6$, entsprach. Thioschwefelsaures Ammon kann aus dem Körper $N_2H_6S_2O_3$ mittels W. entstehen:

$$N_2H_6S_2O_3 + H_2O = (NH_4)_2S_2O_3,$$

und würde demnach die nach obiger Gleichung entstandene Verb. NH_3SO sehr leicht W. anziehen und hierbei in thioschwefelsaures, resp. polythionsaures Ammon übergehen.

Das Filtrat enthielt Benzylidenanilin. Die Unters. wird fortgesetzt. (A. **274**. 197—200. 21/3. [19/1.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

S. Tanatar, *Zwei Modifikationen des Benzophenons.* Die von ZINCKE im Jahre 1871 gefundene Modifikation des *Benzophenons* schm. bei 36°, die andere bei 48°. Vf. zeigt, daſs auch die beständigere Modifikation durch Erhitzen bis zum Sieden u. Überkalten im zugeschmolzenen Rohre in die weniger beständige, niedriger siedende übergeführt werden kann. Die Krystalle (Komb. des monoklinen Prismas und bas. Pinakoids) sind recht beständig, und krystallisiert durch Impfen mit solchen zum Sieden erhitztes und erkaltendes Benzophenon leicht in dieser Modifikation. Auch beim Hineinbringen eines monoklinen Krystalls in das aus heiſser Essigs. oder A. durch W. gefällte fl. Benzophenon oder beim Abdampfen einer Lsg. in Benzol ist die niedriger schm. Modifikation zu erhalten. Die Molekulardepression für die Lsg. der monoklinen Modifikation in Benzol = 50,2, der rhombischen 52,0 gef. (bei verschiedener Konzentration beider). Bei Verwandlung des monoklinen Benzophenons in das rhombische werden +0,620 cal., +0,495 cal., +0,662 cal. frei. Beim Ausscheiden von rhombischen Krystallen aus geschm. monokl. Benzophenon durch Impfen wurden beobachtet im Mittel +3,675 cal. Beim Krystallisieren der geschm. rhomb. Modifikation wurden (im Mittel) +3,806 cal. frei. Aus der Übereinstimmung letzterer Zahlen ist zu ersehen, daſs das Benzophenon im geschmolzenen Zustande in nur einer Modifikation existiert. (Ž. [1.] **24**. 621—24. 8/10.* [31/8.] 92. Osersa. Univ.-Lab.) WIHTOL.

L. Claisen und **O. Manasse**, *Über Isonitrosocampher und dessen Umwandlungsprodukte.* Wie Vfl. schon mitteilten (**89**. I. 472), entsteht aus Campher mittels Amylnitrit und Natriumäthylat der Isonitrosocampher, aus welchem man durch Einw. von salpetriger Säure das Orthochinon (s. u.) der Campherreihe erhält. In besserer Ausbeute u. bequemer bereitet man den *Isonitrosocampher* (I), $C_{10}H_{15}O_2N$ (F. 153—154°, farblose, rhombische, glänzende Prismen aus Bzl., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., wl. in k. Lg., l. in h. Lg.), mittels metallischen Natriums, indem man zu einer Lsg. von Campher (102 g) in trockenem Ä. (500 ccm) Natriumdraht (15,2 g) giebt, dann nach und nach 78 g Amylnitrit hinzufügt und schlieſslich den entstandenen Natriumnitrosocampher mit verd. Essigsäure behandelt. Neben dem Isonitrosocampher (F. 153—154°) scheint hierbei eine niedriger schm., wohl stereoisomere Modifikation sich zu bilden. Der Isonitrosocampher ist etwas mit Wasserdämpfen flüchtig, giebt nicht die LIEBERMANN'sche Rk., ist ll. in wss. Alkalien und Ammoniak (gelb), giebt mit alkoh. Kali, resp. alkoh. Natriumäthylat festes *Kaliumsalz* (gelbe Prismen), resp. festes *Natriumsalz* (Nadeln, verfilzt) und liefert das *Phenylhydrazon* (II), $C_{16}H_{21}N_3O$ (F. 130°, gelbe Nädelchen aus A., saure Eigenschaften).

Mit rauchender Salzsäure kurze Zeit erwärmt, geht Isonitrosocampher durch Addition von 1 Mol. W. in die starke, einbasische *Campheraminsäure* (III), $C_{10}H_{17}O_3N$ (F. 174—176°, farblose Blättchen und Täfelchen aus sd. W., zll. in sd. W., kaum l. in Ä.), über, während beim längeren Erhitzen mit rauchender Salzsäure *Camphersäure* (IV), $C_{10}H_{16}O_4$ (F. 176—178°, Prismen aus sd. W.) u. *Camphersäureimid* (V), $C_{10}H_{15}NO_2$ (F. 244—245°, krystallin. Pulver, swl. in W.), resultieren:

I

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}N.OH\\ |\\ CO\end{matrix}$$

II

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}NOH\\ |\\ C{=}N.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

III

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CO.NH_2\\ CO_2H\end{matrix}$$

IV $C_8H_{14}<^{CO_2H}_{CO_2H}$ V $C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>NH$.

Die Campheraminsäure zersetzt sich im Gegensatz zu LAURENT durch Hitze unter NH_3-Entw. und Bildung von *Camphersäureanhydrid* (F. 219—220° korr.) nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<^{CONH_2}_{CO_2H} = C_8H_{14}<^{CO}_{CO}>O + NH_3.$$

Weitere Derivate des Isonitrosocamphers: 1. *Campherorthochinon*, $C_8H_{14}<(CO)_2$ (F. 198°, sublimiert schon unter 100°, goldgelbe, glänzende Nadeln, resp. Prismen, ll. in A., l. in Bzl., sd. W.), erhalten aus Isonitrosocampher sowohl mittels nascierender, salpetriger Säure als auch in geringerer Ausbeute durch Lösen in konz. Natriumdisulfitlsg. und Erhitzen der Lsg. mit verd. Schwefelsäure, giebt das *Monophenylhydrazon*, $(C_{10}H_{14}O)$=N.NHC$_6$H$_5$ (F. 170—171°, gelbliche Prismen aus A.). — 2. *Amidocampher*, $(C_{10}H_{15}O)NH_2$ (K. 243—245°, paraffinartige Masse von basischem, fischartigem Geruch, ll. in A., Bzl., Ä., Lg. etc.), erhalten aus Isonitrosocampher durch Reduktion am besten mit Zinkstaub und Essigsäure. Derivate des Amidocamphers: a. *salzsaures Salz*, $(C_{10}H_{15}O)NH_2$.HCl (F. 223—225°, strahlige Nadeln aus absolutem A.), von dem Curare ähnlicher aber erheblich schwächerer Wirkung, *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{17}ON.HCl)_2 + PtCl_4$ (goldgelbe Blättchen aus Ä.-A.). — b. *Formylamidocampher*, $C_{10}H_{15}O.NH.(COH)$ (F. 76—77°, krystallin. Masse aus Lg., Bzl., zl. in w. W. — c. *Acetylamidocampher*, $C_{10}H_{15}O.NH(COCH_3)$ (F. 108°, weiße, perlmutterglänzende Blättchen aus h. W. oder Bzl.), mittels Essigsäureanhydrid durch Erhitzen, zeigt die physiologische Wirkung des Chlorhydrats, nur etwas schwächer. — d. *Benzoylamidocampher*, $C_{10}H_{15}O.NH(COC_6H_5)$ (F. 140°, kaum l. in W.), mittels Benzoësäureanhydrid (130°, 3 Stunden). (A. **274**. 71—94. 8/3. [29/12. 92.] München. Kgl. Akad. der Wiss. Chem. Lab.) WACHTER.

A. Berkenheim, *Mentholderivate*. Der Naphtencharakter des KW-stoffes $C_{10}H_{20}$ aus Menthol ergiebt sich durch Bestimmung der Molekularrefraktion nach BRÜHL zu R_α = 46,00. (Für $C_{10}H_{20}$ ohne doppelte Bindung R_α = 46,03.) Beim Erwärmen mit $CuSO_4$ im zugeschmolzenen Rohre blieb das Naphten unverändert, doch sank D^{20}_{20}. von 0,7951 auf 0,794. Bei der Darst. von *Menthen* aus Chlormenthyl und Natriumacetat erhielt Vf. in verhältnismäßig sehr geringer Menge den Essigester des Alkohols $C_{10}H_{20}O$, K. 222—224°; D. 0,9414. Der durch Verseifen erhaltene A. selbst, ein fl. Isomeres des Menthols, hat D^0_0. 0,9196. Beim Erwärmen von *Menthon* $C_{10}H_{18}O$ mit Jod erhielt Vf. neben einem Gemenge verschiedener KW-stoffe ein Polyterpen vom K. 340—343°. Das aus dem Menthen bei Ggw. von rauchender HCl in Lsg. von Methylalkohol erhaltene Nitrosylchlorid schm. bei 132,5°. (Ž. [1.] **24**. 687—88. 5/9. [2/12.*] 92..) WIHTOL.

G. Nothnagel, *Das Muscarin*. FISCHER hat kürzlich (S. 828) die Base $(CH_3)_3$ NCl.CH_2.COH, dargestellt, die BERLINERBLAU (B. **17**. 1139) bereits auf etwas anderem Wege erhalten hat. Beide Forscher haben es dahingestellt gelassen, ob diese Base mit dem Muscarin identisch sei. Bekannt ist ferner das Isomuscarin von BODE (**92**. I. 979), das bestimmt von dem natürlichen und synthetischen Muscarin verschieden ist, das von SCHMIEDEBERG u. HARNACK durch Einw. von Salpetersäure auf Cholin dargestellte synthetische Muscarin (**76**. 554), und endlich das natürliche Muscarin aus Pilzen. Die von BERLINERBLAU gewonnene Base ist nach dem Vf. sowohl in der Zus. als auch in der Krystallform ihres Platin- und Goldsalzes und in der physiologischen Wirkung wesentlich vom Isomuscarin, Cholinmuscarin und Pilzmuscarin verschieden. Cholinmuscarin u. Pilzmuscarin sind trotz vieler übereinstimmen-

der Merkmale ebenfalls nicht identisch, da die physiologische Wirkung verschieden ist. (B. **26**. 801—6. 10/4. Marburg.) SACHSSE.

J. J. L. van Rijn, *Carpaïn, das Alkaloid aus den Blättern von Carica Papaya L.* Die Herstellung des Alkaloids aus den getrockneten und gepulverten Blättern der in Indien heimischen Carica Papaya geschah folgendermafsen. Zuerst wurden dieselben mit NH_3-haltigem Spiritus auf 60° erwärmt. 2—3 Tage stehen gelassen und mit Spiritus gut perkoliert. Der meiste Spiritus wurde dann verjagt, der Rückstand mit saurem W. vermischt und so lange gekocht, bis aller Spiritus verjagt war, dann filtriert und zum dünnen Sirup eingedampft. Dieser wurde, um Unreinigkeiten zu entfernen, mit Ä. ausgeschüttelt, dann alkal. gemacht und wieder mit Ä. extrahiert, der nun das Alkaloid aufnimmt. Die beim Verdunsten des Ä. zurückbleibenden Krystalle werden aus absolutem A. umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 0,01%. Das Carpaïn bildet schöne, stark glänzende, farblose Prismen des monoklinen Systems, von sehr bitterem Geschmack, F. 121° (korr.), zll. in A., Bzl. und Amylalkohol, sll. in Chlf., wl. in PAe. und Ä., unl. in W. Es ist optisch rechtsdrehend $[\alpha]_D$ 21° 55′. Mit den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien giebt es l. Ndd., doch nicht mit Gerbs. in s. Lsg. Durch konz. H_2SO_4 wird es weder in der Wärme, noch in der Kälte verändert, auch nicht durch Salpeters. Die Zus. scheint der Formel $C_{14}H_{25}NO_2$ zu entsprechen. Das $PtCl_4.2[C_{14}H_{25}NO_2.HCl]$ fällt aus salzs. Lsg. als ockergelber, zuerst flockiger, später krystallinisch werdender Nd., unl. in W. und A. Das $2(C_{14}H_{25}NO_2.HCl.AuCl_3) + 5H_2O$ fällt als citronengelber, später auch krystallinisch werdender Nd. Aus h. A. erhält man es in schönen, glänzenden Krystallnadeln. Beim Kochen mit W. zersetzt es sich. $C_{14}H_{25}NO_2.HCl$ bildet, aus W. umkrystallisiert, schöne, farblose, bis zu 3 cm lange Krystallnadeln. Zersetzt sich bei 225°, ohne zu schmelzen. Ll. in W. und A. $C_{14}H_{25}NO_2HBr$, weifse Krystallnadeln. $C_{14}H_{25}NO_2.HJ$, durch Neutralisieren einer alkoh. Carpaïnlsg. erhalten, bildet in W. unl., farblose Krystalle. Das Sulfat ist in W. und A. sehr leicht löslich und konnte daher nicht krystallisiert erhalten werden. $C_{14}H_{25}NO_2.HNO_3 + H_2O$ bildet farblose, in W. swl. Krystallplatten, leichter l. in dünner Salzsäure. (Forts. folgt.) (NedPh. **5**. 102—14.) MUHLERT.

Georg König und **William Tietz**, *Über die Alkaloïde der Wurzel von Sanguinaria canadensis.* (Forts. zu S. 785.) HCl-Sanguinarin krystallisiert als $C_{20}H_{15}NO_4.HCl + 5H_2O$ aus W., am besten unter Zusatz von etwas HCl in prächtig rotgefärbten, langen Nadeln von Glanz und Farbe des sublimierten Alizarins. In W. und A. ll. Aus A. krystallisiert es in derben, ziegelroten Krystallen mit 2 Mol. H_2O. Beim Erhitzen auf 160° verlieren beide Salze neben W. auch schon HCl. Das salpeters. Salz bildet ebenfalls intensiv rote Nadeln von der Zus. $C_{20}H_{15}NO_4.HNO_3 + H_2O$. Das Salz $(C_{20}H_{15}NO_4.HCl)_2PtCl_4$ bildet ein in W. unl., schön gelbes, amorphes Pulver, das gleichfalls unl. $C_{20}H_{15}NO_4HCl.AuCl_3$ ist ein rotbraunes Pulver.

III. *γ-Homochelidonin.* Dasselbe wird, wie oben erwähnt (S. 786), bei der Verarbeitung der Sanguinariawurzel mit β-Homochelidonin und Protopin zusammen gefunden in den ammoniakalischen Mutterlaugen der Alkaloidfällung. Die Trennung geschah durch Umkrystallisieren aus Essigäther u. mechanisches Auslesen der grofsen durchsichtigen Krystalle des γ-Homochelidonins von den warzenförmigen, weifsen Gebilden des Protopins. Nochmals aus Essigäther umkrystallisiert, bildet das γ-Homochelidonin grofse, farblose, tafelförmige Krystalle, die, scharf getrocknet, F. 169° haben, lufttrocken dagegen schon bei 159—160° schmelzen. Aufserdem unterscheidet sich die γ-Verb. von der β-Verb. dadurch, dafs sie mit $^1/_2$ Mol. Essigäther krystallisiert, der bei Erhitzen auf 100° entweicht. Die Zus. der getrockneten Base ist $C_{21}H_{21}NO_5$. Die Rkk. des γ-Homochelidonins stimmen mit denen der β-Verb. überein. Das Salz $(C_{21}H_{21}NO_5HCl)_2PtCl_4$ bildet ein amorphes, hellgelbes Pulver, welches

lufttrocken Krystallwasser zu enthalten scheint. $C_{21}H_{21}NO_5.HCl.AuCl_3$ ist amorph, gelbrot. Das Alkaloid enthält 2 Methoxylgruppen. Das Methyljodid, durch Erhitzen von γ-Homochelidonin mit Jodmethyl unter Druck auf 100° gewonnen, bildet, aus A. umkrystallisiert, blafsgelbe Prismen von der Zus. $2(C_{21}H_{21}NO_5CH_3J) + 5H_2O$. Durch feuchtes Silberoxyd wird dasselbe in eine stark alkal. Ammoniumbase verwandelt. Das daraus dargestellte $(C_{21}H_{21}NO_5.CH_3Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ bildet ein in W. unl., hellgelbes, amorphes Pulver. Das γ-Homochelidonin ist also wohl eine tertiäre Base.

IV. *β-Homochelidonin*, $C_{21}H_{21}NO_5$, von SELLE schon aus der Wurzel von Chelidonium majus isoliert, wurde in geringer Menge bei der Reinigung der γ-Verb. aus den Essigäther-Mutterlaugen als büschelig angeordnete, glänzende Nadeln vom F. 159° erhalten.

V. *S-Protopin*. $C_{20}H_{17}NO_5$. Das Rohprodukt wird in das zwl. Sulfat oder Chlorid übergeführt, dieselben werden dann aus verd. A. umkrystallisiert, das Alkaloid daraus durch NH_3 abgeschieden und am besten aus einem Gemisch von viel Chlf. und wenig A. oder Essigäther umkrystallisiert. Es wird so in farblosen Warzen oder monoklinen, glänzenden Krystallen erhalten. Es hat F. 207°, ist unl. in W., wl. in A., Ä., Essigäther u. Aceton auch in der Hitze, zl. in Chlf. In frisch gefälltem Zustande ist es leichter in Ä. löslich, krystallisiert dann aber bald in kleinen Warzen daraus aus. In Kali- und Natronlauge ist es unl., wl. dagegen in Ammoniak. Es enthält kein Krystallwasser u. keine Methoxylgruppen. Schwefels. (1,84) löst das S-Protopin schön blauviolett, später schmutzig violett und vom Rande her grün. HNO_3 von 30% wird gelb, ERDMANN's Reagens erst gelb, dann blauviolett, blau, grün, gelb; FRÖHDE's Reagens löst es mit schön blauer Farbe, die vom Rand her allmählich grün wird, Vanadinschwefels. färbt sich rotviolett, später tiefblau. Das $PtCl_4$-Doppelsalz scheint der Formel $(C_{20}H_{17}NO_5HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$ zu entsprechen. Es fällt aus wss. Lsg. als gelber, voluminöser Nd. Das $AuCl_3$-Doppelsalz hat die Zus. $(C_{20}H_{17}NO_5HCl)AuCl_3$ und bildet ein rotbraunes, amorphes Pulver. (Ar. **231**. 161—74. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

Georg König, *Über das Protopin aus der Wurzel von Chelidonium majus*. Die Reindarstellung des Alkaloids aus MERK'schem Rohmaterial geschah durch wiederholtes Umkrystallisieren des zwl. Sulfats, Abscheiden der Base durch Ammoniak. Lösen in Chlf. unter Zusatz von etwas A. und Verdunstenlassen der Lsg. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus h. A., Essigäther und Aceton wurde es, wie das Sanguinariaprotopin, teils in weifsen Warzen, teils in durchsichtigen Krystallen erhalten vom F. 207°. Löslichkeitsverhältnisse, Rkk., Zus. der $PtCl_4$- und $AuCl_3$-Doppelsalze sind dieselben wie bei S.-Protopin. HESSE fand in dem $PtCl_4$-Doppelsalze des Opiumprotopins nur 2 Mol. Krystallwasser und ebenso EYKMAN in demjenigen seines „Macleyins". Vf. und TIETZ (s. o.) fanden für S.- und Ch.-Protopinplatinchlorid 4 Mol. H_2O, wovon sich bei 100° aber nur 2 Mol. austreiben liefsen. (Ar. **231**. 174—77. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

Georg König, *Über das Chelerythrin der Wurzel von Chelidonium majus*. Aus einem MERK'schen Material, welches als Nebenprodukt bei der Darst. von Chelidoniumbasen gesammelt war, gesang es Vf., Chelerythrin zu isolieren, welches sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem aus Sanguinaria canadensis erhaltenen erwies. Dasselbe kommt im Schöllkraut nur in sehr geringer Menge vor, weshalb es auch anderen Forschern, wie PROBST und HENSCHKE, bisher nicht gelungen war, es daraus zu isolieren. Daneben scheint im Schöllkraut auch Sanguinarin vorzukommen, denn es fanden sich bei der Krystallisation der rohen HCl-Salze neben den gelben Nadeln des HCl-Chelerythrins dunkel rotbraune Krystalle, aus denen es jedoch nicht gelang, das Alkaloid rein zu gewinnen. (Ar. **231**. 177—83. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

Szontagh, *Der Nucleïngehalt der Frauen- und Kuhmilch.* Aus dem aus Kuhmilch dargestellten Caseïn erhielt Vf. durch Verdauung mit künstlichem Magensafte regelmäfsig ein Nucleïn, dessen Phosphorgehalt zu 2,97, resp. $3^1/_2$% gefunden wurde. Bei fortgesetzter Digestion des Nucleïns mit Magensaft nahm die Quantität desselben ab, und in der Lsg. war Phosphorsäure nachweisbar. Vf. glaubt deshalb, dafs Nucleïn gespalten worden sei. Ebenso konnte durch direkte Digestion von Milch mit Verdauungssalzsäure Nucleïn erhalten werden. Bei Anwendung von Frauenmilch schlugen beide Methoden fehl, es gelang auf keine Weise, aus derselben Nucleïn zu erhalten. Vf. schliefst daraus, dafs das Caseïn der Frauenmilch nicht wie das der Kuhmilch Nucleoalbumin ist. (Ung. Archiv f. Med. 1892. 192; Cm. 1893. 279. 22/4.) SACHSSE.

Schimmel & Co., *Über einige neue Ester ätherischer Öle.* Ester gewisser Alkohole von der Zus. $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$ sind Hauptbestandteile zahlreicher äth. Öle, deren Wohlgeruch im wesentlichen durch ihre Ggw. bedingt wird. Die obige Firma hat sich mit genannten Estern beschäftigt und für deren synthetische Darst. ein neues Verf. sich patentieren lassen. Die Ester sind sehr empfindlich und bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar; manche zersetzen sich beim Destillieren mit Wasserdampf (Linalylacetat), weshalb man bei ihrer Reinigung auf das Destillieren im Vakuum angewiesen ist. Zu diesen Estern gehört: *Bornylacetat* (krystall.), K_{10}. 98°, D^{16}. 0,991, F. 29° C., Geruch nach Tannennadeln. — *Bornylformiat* (fl.), K_{10}. 90°, D^{15}. 1,013, riecht wie der vorige. — *Geranylformiat* (fl.), K_{10}. 104—105°, von eigenartigem, kräftigem Wohlgeruch. — *Geranylacetat* (fl.), K_{10}. 111—115°, Geruch ähnlich dem des Lavendelöles. — *Linalylformiat* (fl.), K_{10}. 100—103°, erinnert an Petitgrains- und an Bergamottöl. — *Linalylacetat* (fl.), K_{10}. 108—110°, riecht wie Bergamottöl und wird als *„Bergamiol"* in den Handel gebracht. Die *Ester des Menthols* dürften medizinisches Interesse beanspruchen; so verbindet z. B. dessen *Ameisensäureester* (K_{10}. 95°, F. 9°) die Wirkungen der Ameisensäure mit denen des Menthols u. auch das *Menthylvalerianat* (K_{10}. 125—127°) hat ein analoges Verhalten. — Das *Bornylvalerianat*, K_{10}. 128—130°, D. 0,956, ist ein wesentlicher Bestandteil des Baldrianöles und dürfte dessen Wirkungen in verstärktem Mafse besitzen. (PP. **26**. 183. Leipzig.) PROSKAUER.

Reformatsky und **Markownikoff**, *Untersuchung des bulgarischen Rosenöles.* Die Bestandteile des Rosenöles sind flüssiges *Elaeopten* und festes *Stearopten*. Letzteres wurde bisher von fast allen Autoren für ein Olefin gehalten; über das erstere liegt nur die Unters. von ECKART (**91**. II. 579) vor. Vff. untersuchen drei Proben. Dieselben bilden zähe Öle mit gröfseren oder geringeren Anteilen paraffinartiger Krystalle, so dafs der K. verschieden ist; ll. in A. und Bzl., wl. in Ä., in welch' letzterem besonders das Stearopten wl. ist. $D_0^{27.5}$. resp. 0,8563; 0,8603; 0,8639. Drehen die Polarisationsebene um —3° 25′ bis —3° 55′ nach links; Elaeopten allein um 3° 44′. Durch Abkühlen und Absaugen wird letzteres von den Krystallen geschieden; der gröfste Teil destilliert bei 220—226° (spätere Fraktionen zeigen einen anderen Geruch). Vorliegendes Destillat oxydiert sich sehr leicht, und wird der K. dann höher. Den Hauptbestandteil bildet ein A. $C_{10}H_{20}O_{20}$, den Vff. *Roseol* nennen. Farblose, bewegliche Fl.; D_{20}^{20}. 0,878 46, D_4^{20}. 0,874 98. K_{759}. 224,7°. Die Bestimmung der Molekularrefraktion ergab R_α = 49,48, entsprechend obiger Formel mit einer doppelten Bindung, für welche R_α genauer = 49,26. Der A. addiert zwei Atome Br hinzu. Der Essigester, eine angenehm riechende Fl., sd. bei 235—236°. Durch Oxydation mit Chamäleon giebt der A. das Glycerin $C_{10}H_{19}(OH)_3$, schwach gelbliche, zähe Fl., die selbst bei starkem Abkühlen nicht erstarrt; D^0_0. 1,044, D^{20}_0. 1,0343, ll. in W., wl. in A., swl. in Ä. K. 240°. Nimmt kein Br auf. Das Triacetin des Glycerins bildet eine gelbliche Fl.; D^0_0. 1,0594, D^{20}_0. 1,0420; E. —10°; K, 215—220°; in W. unl., in A. und Ä. zll. — Durch Behandeln des Roseols mit

P_2O_5 in Petroleumätherlsg. erhalten Vff. vornehmlich eine farblose, bewegliche Fl. von campherartigem Geruch; K. 180—185°. Dieselbe ist *Dekin*, nicht Dekon, und liefert demgemäfs durch Aufnehmen von Br kein Dipententetrabromid. Beim Erwärmen mit HJ im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° erhielten Vff. eine Fl. vom K_{745}. 158—159°; D_0^0. 0,770 03, D_0^{20}. 0,7554, welche die Analysenresultate, sowie die Dampfdichtebestimmung als *Dekan* erkennen lassen. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung geht Roseol in den entsprechenden Aldehyd und eine geringe Menge öliger Säure über. — Eckart giebt dem den Hauptbestandteil des Elaeoptens bildenden A., den er *Rodinol* nennt, die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ u. will demgemäfs durch Wasserentziehung den KW-stoff $C_{10}H_{16}$ erhalten haben, doch ist nach den Ausführungen der Vff. vorliegender Arbeit seinen Angaben die Zuverlässigkeit abzusprechen. — Das *Stearopten* krystallisiert in weichen, glänzenden Täfelchen, F. 36,5 bis 36,8°; E. 34°; besitzt keinen konstanten K. Vff. fanden durch Analyse und Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen die Formel $C_{16}H_{34}$. Der Körper gehört somit zu den Paraffinen. Analoge KW-stoffe fanden sich im Rosenöl in nur sehr geringer Menge. Das deutsche Rosenöl steht wegen seines relativ gröfseren Gehaltes an Stearopten dem vorliegenden an Preiswürdigkeit nach. (Ž. [1.] **24**. 663—86. [1/9.] [3/12.*] 92. Moskau. Univ.-Lab.) Wihtol.

A. Berkenheim, *Untersuchung eines Körpers aus Santalum Praessii.* Beim Umkrystallisieren erhielt Vf. rote Prismen, die bei 101—103° schm. Die Analysenresultate führen zur Formel $C_{15}H_{24}O_2$. Der Essigsäureester schm. bei 68,5—69,5° u. krystallisiert in grofsen, sechsseitigen Tafeln. Das Chlorid, $C_{15}H_{23}OCl$, erhalten durch Einw. von PCl_3 (PCl_5 reagiert nicht) auf den ursprünglichen Körper, bildet kleine Krystallblättchen, deren F. 119—120,5° ist. Weiterhin wurde durch Oxydation mit Chamäleon eine nicht krystall. Säure erhalten, deren Ag-Salz der Formel $C_7H_{13}O_2Ag$ entspricht. (Ž. [1.] **24**. 688—90. [7/10.] [2/12.*] 92.) Wihtol.

Pharmazeutische Chemie.

G. Vulpius, *Über Bismutum salicylicum.* Das Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuche hat für das basische Bismutsalicylat eine untere Grenze an Bismutoxydgehalt, nämlich 60%, festgesetzt, während die Formel dieses Salzes $C_6H_4.COO.BiOH$, 64% Bi_2O_3 verlangt. Heute sind die Erfahrungen über die Darst. des Bism. salicyl. so weit fortgeschritten, dafs man 63% Bi_2O_3-Gehalt verlangen kann, vorausgesetzt, dafs man das Präparat bis zur Verkohlung schwach glüht, den Rückstand mit HNO_3 übergiefst, zur Trockne eindampft u. dann nochmals glüht. Die Forderung, dafs das Salz keine freie Salicylsäure enthalten dürfe, kann nur bei ganz frisch hergestellten Präparaten aufrecht erhalten werden; schon nach 2 Tagen können Spuren freier Salicylsäure, besonders im Filtrate der wss. Anreibung durch Fe_2Cl_6 deutlich nachgewiesen werden. Durch W. werden aus dem Wismutsalicylat geringe Mengen Salicylsäure abgespalten, während A., Ä. und Chlf. keine Salicylsäure aufnehmen dürfen. Diese auch im Ergänzungsbuche gestellte Anforderung ist daher eine vollberechtigte. Enthält jedoch der A. W., so findet eine Abgabe von Salicyls. an den Weingeist statt. Schliefslich kann man das Freiwerden von S. durch W. auch noch dadurch nachweisen, dafs man auf die eine Seite eines blauen, mit absol. A. durchnäfsten Lackmuspapierstreifens Bismutsalicylat streut und dann die Rückseite an einzelnen Stellen mit W. betupft; an diesen Stellen tritt viel früher, als an den anderen, Rötung ein. Will man auf den Nachweis freier Salicyls. in dem wss. Filtrat nicht verzichten, so entsteht die Frage, wie hoch der Gehalt an jener darin überhaupt sei. Da die Einzelgabe von Bismutsalicylat selten 1 g übersteigt, so würde, aus der Empfindlichkeit der Eisenreaktion berechnet, ca. 0,5 mg freier Salicyls. in den Körper eingeführt werden

— Schliefslich verdient als Probe auf Nitrate im Bismutsalicylat die Schichtung einer wss. Anreibung von 0,3 g des Salzes u. 0,5 g Natriumsalicylat mit 5 g W. über 5 ccm konz. Schwefelsäure, wobei keine rotbraune Zone entstehen soll, den Vorzug vor der Diphenylaminreaktion. (PCH. **34**. 189—91. 6/4. Heidelberg.) PROSKAUER.

F. v. Heyden Nachfolger, *Über Bismutum salicylicum basicum*. Nach GOLDMANN sind die Handelsmarken von basischem Bismutsalicylat sehr verschieden zusammengesetzt. Vf. stellt ein Präparat von der Zus. $C_6H_4<\overset{COO}{\underset{O}{\quad}}>Bi(OH)$ mit 63,5 bis 64,8% Bi_2O_3-Gehalt her. Dasselbe stellt ein weifses, amorphes, neutral reagierendes, geruch- und geschmackloses, in W. und A. unl. Pulver dar. Zur Prüfung auf ungebundene Salicylsäure soll man eine Probe mit W. verreiben und filtrieren. Das Filtrat soll weder sauer reagieren, noch durch Fe_2Cl_6 violett gefärbt werden. Bismutsubnitratgehalt weist man durch Anrühren einer Probe des Präparates mit k. konz. H_2SO_4 u. Zusatz von etwas Diphenylaminlsg. gel., ebenfalls in konz. H_2SO_4 nach. Das sogen. 40%ige Bismutsalicylat des Handels ist ein Gemenge von Bismutsalicylat mit viel freier Salicylsäure, das auch meist Subnitrat enthält. (SüA. 1893. 109; PCH. **34**. 195. 6/4.) PROSKAUER.

L. Friedländer, *Pepsin*. Gegenüber WITTE betont Vf. nochmals, dafs er bei der Prüfung eines Pepsins auf seine Wirksamkeit mehr Wert auf die peptonisierende als auf die verflüssigende Kraft des Fermentes legt. Es giebt Pepsine, von denen 0,1 g bei der Prüfung nach der Pharm. Germ. III. zwar 10 g Eiweifs verflüssigen, aber nur 5—6 g Eiweifs peptonisieren. Von einem Pepsin ist daher zu fordern, dafs es in einer bestimmten Zeit eine bestimmte Menge Eiweifs in angesäuertem W. völlig peptonisiere, so dafs die Fl. mit HNO_3 keinen Nd. mehr giebt. Diese Prüfung ist überdies weit einfacher, als diejenige des Arzneibuches. Der Bewertung der sogen. hochwertigen Pepsine steht Vf. skeptisch gegenüber, da die Prüfungsmethode noch nicht sicher festgestellt ist. Die Pepsinwirkung ist nach Ansicht Vfs. nur eine Übertragungswirkung, indem das Pepsin Chlorpepsinwasserstoffsäure bildet und nur der Träger der HCl bei der Lsg. des Eiweifses ist. Ein Pepsin, von dem 0,1 g in 1 Stunde 10 g Eiweifs l., ist nach Ansicht Vfs. nach entsprechender Verd. der Fl. noch 5 g Eiweifs zu lösen im stande. (ApZ. **8**. 113—14. Berlin.) HEFELMANN.

L. Friedländer, *Zur Pepsinfrage*. HELBING und PASSMORE hatten jüngst behauptet, dafs Pepsin „Byk" bei der Prüfung nach der Pharm. Germ. III. u. Pharm. Brit. die angegebene Menge Eiweifs schon in $^1/_2$ Stunde vollständig löse und peptonisiere. Eine solche Wirkung des Pepsins hält Vf. für unmöglich. Kein Handelspepsin kann in $^1/_2$, bezw. 1 Stunde 10 g Eiweifs peptonisieren. 0,1 g Pepsin Pharm. Germ. III. leistet diese Arbeit überhaupt nie, weder in 1, noch in 12 Stunden. Es sind mindestens 0,2 g Pepsin nötig, um 10 g Eiweifs in ca. 6 Stunden in Pepton umzuwandeln. Die Peptonisation folgt stets auf die Verflüssigung des Eiweifses, findet nie zu gleicher Zeit statt. (ApZ. **8**. 118. Berlin.) HEFELMANN.

H. Helbing und **F. W. Passmore**, *Zur Pepsinfrage*. Vff. erwidern L. FRIEDLÄNDER (s. vorst. Ref.), dafs Pepsin „Byk" in 30, bezw. 60 Min. allerdings Eiweifs zwar nicht völlig peptonisiere, dafs jedoch nach Ablauf dieser Zeit kein Niederschlag mit HNO_3 entstehe, sondern höchstens eine Opaleszenz, und dafs Pepsin „Byk" in dieser Beziehung viele Handelspräparate übertreffe. Von einer völligen Peptonisierung des Eiweifses haben Vff. nicht gesprochen, sondern im Gegenteil erwähnt, dafs sie versucht haben, das Zwischenprod. bei der Peptonisierung des Eiweifses, das Syntonin, quantitativ zu bestimmen. (ApZ. **8**. 149. London.) HEFELMANN.

L. Friedländer, *Zur Pepsinfrage*. Vf. repliziert auf die Entgegnung von HELBING und PASSMORE (vor. Ref.), dafs der Nachweis des Syntonins in der Ver-

dauungsflüssigkeit die Ggw. von unverändertem Eiweifs dartue, und empfiehlt, die Probe mit HNO_3 nach der bekannten HELLER'schen Vorschrift durch Unterschichten mit viel HNO_3 auszuführen, während HELBING und PASSMORE nur wenige Tropfen HNO_3 anwendeten. (ApZ. **8**. 154. Berlin.) HEFELMANN.

L. van Itallie, *Untersuchung von Kirschlorbeerwasser.* Verfälschtes Kirschlorbeerwasser unterscheidet sich von natürlichem wesentlich durch das Verhältnis, in welchem freie und gebundene Blausäure und freie Blausäure und Benzaldehyd zu einander stehen. Ersteres Verhältnis betrug bei unverfälschtem Produkt zwischen 1 : 3 und 1 : 11, durchschnittlich aber 1 : 5, bei verfälschtem nur ca. 1 : 1,5. Das zweite Verhältnis betrug 1 : 12 bis 1 : 57, bezw. 1 : 7. Ein Wasser, wo das Verhältnis von freier zu gebundener Blausäure unter 1 : 1,45 liegt, verwirft Vf. (NedPh. **5**. 99—102. Rotterdam.) MÜHLERT.

Robert Stock, *Tolypyrin und Antipyrin.* Das Tolypyrin (p-Tolyldimethylpyrazolon) zeigt als Pyrazolonabkömmling gegen Fe_2Cl_6 einerseits, gegen N_2O_3 andererseits dasselbe Verhalten, wie das Antipyrin u. das Äthoxyantipyrin. Aufser dem F. unterscheiden sich beide Verbb. durch ihr Verhalten zu Alkalilauge. Eine 2%ige Antipyrinlsg. wird auch nach Zusatz gröfserer Mengen 15%iger Natronlauge durch Ausfällen der Base nicht getrübt, wogegen 5 ccm einer 2%igen Tolypyrinlsg. auf Zusatz der Natronlauge zunächst klar bleiben; bei weiterem Zusatz entsteht zwar ein Nd., der aber wieder verschwindet, u. nachdem 11 ccm Lauge zugefügt sind, ist die Trübung erst eine bleibende. Eine völlige Ausfällung des Tolypyrins findet niemals statt. Beim Stehen verwandelt sich der Tolypyrinniederschlag in feine, zarte Nadeln. In Gemischen beider Verbb. ist dieses Verhalten gleichfalls zu beobachten. Fertigt man sich eine 2%ige Lsg. aus dem Gemische beider Verbb. zu gleichen Teilen an, so verhält sich dieselbe wie eine 1%ige Tolypyrinlsg., d. h. Natronlauge in jeder beliebigen Menge zugesetzt, ruft jetzt keine Trübung hervor. Löst man dagegen genannte Mischung im Verhältnis von 4 : 100 in W. auf, so dafs eine 2%ige Tolypyrinlsg. vorliegt, so macht sich hier die Ggw. des Antipyrins dadurch bemerkbar, dafs die Trübung durch Alkali früher eintritt, als bei einer reinen Tolypyrinlsg., u. auch in stärkerem Mafse. Demnach kann man zum Nachweise von Antipyrin im Tolypyrin neben F. obiges Verhalten anwenden. (PZtg. **38**. 192. 25/3.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

A. Petermann, *Beiträge zur Stickstofffrage.* Die Resultate der letzten Versuchsreihe des Vfs. (**92**. II. 880) haben neue Verss. im sterilisierten Boden erforderlich gemacht, um die Beteiligung des atmosphärischen Stickstoffs an der Pflanzenernährung, die damals nachgewiesen wurde, in ihrem Verlaufe vollständig aufzuklären. Die Pflanzen der jetzigen Verss. wurden unter einer grofsen Glasglocke kultiviert, deren Luft erneuert wurde, wobei der Zutritt von atmosphärischen N-Verbb. dadurch ausgeschlossen war, dafs die eintretende Luft erst Waschflaschen mit geeigneten Absorptionsmitteln durchstreichen mufste. Eine Abbildung in dem Original verdeutlicht den Apparat. Der Boden wurde bei gewissen Verss. sterilisiert und während des Vers. steril erhalten, als Versuchspflanze diente Gerste. Die Resultate der Verss. zeigt die folgende Tabelle, in der folgende Abkürzungen der Bezeichnungen gebraucht sind. St. bedeutet steril und steril erhalten. NSt nicht sterilisiert. Bei allen Verss. mit nicht sterilisiertem Boden hatte sich derselbe zum Schlusse deutlich mit einer kryptogamischen Vegetation bedeckt. Gerste bedeutet, dafs der Boden mit Gerste besät wurde, nackt, dafs er ohne Bepflanzung blieb, abgesehen von der sich in dem nicht sterilisierten Boden spontan einstellenden Vegetation. Alle anderen Bedingungen,

die Befreiung der zugeführten Luft von N-Verbb. etc. waren dieselben, mit Ausnahme der beiden letzten Verss., wo normale Luft angewandt wurde. N zu Anfang, bedeutet den N-Gehalt des Bodens, bez. des Bodens u. der Pflanze zu Anfang des Vers., N am Ende ebenso den N-Gehalt am Ende des Vers.

	NSt. Nackt	St. Nackt	St. Gerste	St. Nackt	NSt. Nackt
N zu Anfang	0,0255	0,0255	0,1084	0,0438	0,0738
N am Ende	0,0294	0,0240	0,1067	0,0430	0,0769
Gewinn oder Verlust . .	+0,0039	—0,0015	—0,0017	—0,0008	+0,0031

Hieraus folgt, dafs der nackte Boden, ohne Kultur und ohne kryptogamische Vegetation, keinen atmosphärischen N fixiert. Anders dagegen, wenn, wie bei dem letzten und ersten Vers., der nicht sterilisierte Boden eine kryptogamische Vegetation erzeugen kann, und hierin liegt auch die Erklärung für den Stickstoffgewinn, den bei den früheren Verss. des Vfs. auch die Gerste trotz des Fehlens von Wurzelknöllchen zeigte. Dafs die Gerste an sich und ohne Beihilfe einer kryptogamischen Vegetation nicht N fixieren kann, zeigt der dritte Vers. im sterilisierten Boden. Man kann also als Endresultat aussprechen:

Die Atmosphäre beteiligt sich allerdings an der Produktion von Pflanzensubstanz nicht blofs durch ihre N-Verbb., sondern auch durch ihren freien N. Aber die Beteiligung des freien N ist keine direkte, da alle Verss. zeigen, dafs der freie N weder von der höheren Pflanze, noch von dem nackten Boden fixiert wird. Der freie N tritt in den Kreislauf durch Beihilfe von Mikroorganismen, die den Boden bewohnen oder auch mit der Pflanze (Knöllchen der Leguminosen) in besondere Beziehungen treten können. (Sep. Brüssel 1893. 267—76.) SACHSSE.

Salfeld, *Die Impfung der gelben Lupine.* Vf. berichtet über zwei Impfversuche. Der erste auf einem altkultivierten, humusarmen, sehr leichten Sandboden, der reichlich mit Kaïnit und Thomasschlacke gedüngt war und mit 40 kg Impferde pro Ar infiziert wurde. Der Erfolg sprach zu Gunsten der Impfung, obwohl infolge ungünstiger Witterung der Ertrag nicht festgestellt werden konnte. Der andere Vers. wurde auf einem neukultivierten Haidesandboden angestellt und hatte einen ganz entschiedenen Erfolg, der sich nicht nur in dem ganzen Aussehen der geimpften Parzelle im Vergleich mit der ungeimpften zeigte, sondern auch in dem Ertrage einen ganz entschiedenen Ausdruck fand. Es wurde geerntet auf 1 Ar 49,0 kg ohne Impferde, 214,685 kg grüne Lupinenmasse mit Impferde. (Deutsche landw. Presse **18.** 1033; BIED. **22.** 178—79. März.) SACHSSE.

C. Fruwirth, *Dreijährige Impfversuche mit Lupinen.* Bei der Kastenkultur kamen in Verwendung Lehmboden und kalkreicher Boden. Bei dem Lehmboden zeigte sich der Einfluſs der Impfung sehr deutlich, bei dem Kalkboden war das Ergebnis weniger gut. Als Ursache betrachtet Vf. den hohen Kalkgehalt (29,8%). Bei den Verss. auf Beeten, bei welchen Boden mit 16,04% Kalk verwendet wurde, kam der günstige Einfluſs der Impfung weit deutlicher zum Vorschein und zeigte sich sehr deutlich in der beträchtlichen Vergröſserung des Ertrages an vegetativen Teilen, dagegen war eine Steigerung der Samenmenge nur bei einem der geimpften Beete bemerkbar. Auf den geimpften Beeten hatten die Pflanzen an Mehltau zu leiden, und ferner traten hier und da Vergrünungserscheinungen auf, d. h. es erfolgte eine Entwicklung vegetativer Organe auf Kosten der Samenbildung. Ein Doppelzentner Impferde auf 1 Hektar lieſs schon eine günstige Wirkung erkennen. (Deutsche landw. Presse **19.** 6; BIED. **22.** 179—81. März.) SACHSSE.

H. Wilfarth, *Die neueren Versuche mit stickstoffsammelnden Pflanzen und deren Verwertung für den landwirtschaftlichen Betrieb.* Die Verwertung dieser Ergebnisse, unter denen die von Hellriegel und Wilfarth (**89**. I. 108) unbedingt an der Spitze stehen, erstreckt sich namentlich auf die Gründüngung mit Leguminosen. Als Gründüngungspflanzen sind zu nennen: Lupine für den leichten Sand aber auch für den besseren, ja vielleicht sogar für den besten Rübenboden, der dann nötigenfalls erst geimpft werden muſs. Nur kalkhaltigen und nassen Boden verträgt die Lupine nicht. Für leichten aber nicht zu trockenen Boden ist Seradella und Sandwicke, für besseren Boden Wicke, Gelbklee u. andere Kleearten zu nennen. Die genannten Pflanzen sind auch für den Zwischenfruchtbau geeignet, nur muſs man noch mehr darauf sehen, daſs die Samen nicht teuer sind, und daſs die Pflanze rasch wächst, weil durch ungünstige Witterung sehr leicht eine Ansaat miſsglücken kann. Selbstverständlich müssen, den N ausgenommen, alle sonst nötigen Nahrstoffe im Boden vorhanden sein, doch kann auch eine kleine N-Gabe, am besten als salpetersaures Ammoniak, zweckmäſsig sein, um der jungen Pflanze bis zur Bildung der Knöllchen Nahrung zu geben. Vf. bespricht dann noch die Frage der Bodenimpfung. Die Impferde wird am besten einem Felde entnommen, das im Vorjahre von der betreffenden Pflanze, für welche man impfen will, eine gute Ernte gegeben hat. 10—15 Ztr. pro Morgen werden genügen. (Deutsche landw. Rundschau 1892. Nr. 8. 9. 10. 11; Bied. **22**. 181—84. März.) Sachsse.

E. Bréal, *Bindung des Luftstickstoffs durch Kresse (Tropäolum).* Bei den Vers. zeigte sich ein erheblicher Gewinn an Stickstoff, dessen Ursache noch weiterer Aufklärung bedarf. (Ann. agronimiq. **18**. 369; Bied. **22**. 191—93. März.) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. L. Penfield, *Über Cookeït von Paris und Hebron, Maine. Mit 3 Figg.* Eine erneute Unters. des zuerst von G. J. Brush (1866) beschriebenen u. von P. Collier analysierten, den Chloriten und Glimmern durch ausgezeichnete Monotomie verwandten Minerals ergab monokline Krystalle von pseudo-hexagonalem Typus. Keilförmige Individuen gruppieren sich zu radial angeordneten Aggregaten. Die Einzelindividuen zeigen bei der optischen Unters. einen sechsseitigen Kern, dessen optische Einaxigkeit der Vf. auf Paralysierung der Zweiaxigkeit durch Verwachsung zweier auf einander liegender Platten in Zwillingsstellung zu erklären geneigt ist. Den sechsseitigen Kern umgeben sechs Segmente, von denen die zwei einander gegenüberliegenden gleichzeitig auslöschen. Penfield's Analyse (A.), unter B vereinfacht berechnet, führt mit genügender Genauigkeit zur Formel $H_{12}Li_2Al_6Si_4O_{24}$ (C.). Die Abweichungen von Collier's älterer Analyse (unter D. reproduziert) beruhen meist in den für K_2O gefundenen Zahlen und können nach dem Vf. nur durch Verunreinigung mit Lepidolith erklärt werden. Hinsichtlich des Verlustes an W. wird festgestellt, daſs das Mineral über Schwefelsäure nach 20 Stunden 0,82% verlor, nach einer Stunde bei 100° 0,09% und nach einer Stunde bei 300° 0,91%, zusammen 1,82%:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	F	Summe	D.
A.	34,00	45,06	0,45	0,04	0,14	0,19	4,02	14,96	0,46	99,32[1])	2,675
B.	34,46	45,95	—	—	—	—	4,21	15,38	—	100	—
C.	35,09	44,74	—	—	—	—	4,38	15,79	—	100	—
D.	34,93	44,91	—	—	2,57	—	2,82	13,79	0,47[2])	99,49	2,70.

[1]) Summe, abzüglich 0,19% dem Fluor äquivalenter Sauerstoffmenge = 99,13. — [2]) SiF_4.

(Sil. [3.] **45**. 393—96. 1/5. [Januar.] New-Haven. Min. Lab. d. Sheffield Scientific School.) NIES.

S. L. Penfield, *Mineralogische Notizen. 1. Zunyit von der Charter Oak Grube beim Dorfe Red Mountain, Ouray County, Colorado.* Das Mineral wurde erstmals 1884 von W. F. HILLEBRAND von der Zuñi Grube bei Silverton, San Juan County, Colorado, beschrieben. Es liegt dieser ursprüngliche Fundort nur 8 km von dem neuen entfernt, auch ergaben sich die Verhältnisse an beiden Lokalitäten als durchaus übereinstimmend. Das Mineral ist in einem durch Fumarolenthätigkeit stark angegriffenen Porphyrit in Gestalt sehr kleiner Tetraeder eingeschlossen, so dafs das zur Analyse notwendige Material unter Anwendung der THOULET'schen Fl. gewonnen werden mufste (D. 2,876—2,904). Begleitende Mineralien sind *Enargit, Eisenkies, Skorodit* (durch qualitative Analyse u. die D. 3,209 bestimmt) und *Schwefel*, letzterer in kleinen, aber flächenreichen Krystallen, an welchen die Formen (100), (010), (110), (101), (103), (011), (111), (113), (115), (133) bestimmt werden konnten. Die Resultate der Analyse (A.) stehen in guter Übereinstimmung mit denen der HILLEBRAND'schen Unters. (B.), sowie mit der von P. GROTH angenommenen Formel $(AlR_2^1)_6Al_2Si_3O_{13}$, in der AlR_2^1 ein einwertiges Radikal darstellt mit R^1 = Cl, F, OH. Die Annahme des Gehaltes an W. als Hydroxyl ist gerechtfertigt durch den Umstand, dafs das Mineral bei einstündiger Erhitzung bis 100° nur 0,06% und bei 300° in der gleichen Zeit nur weitere 0,145% W. verlor.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cl	F	H_2O	P_2O_5	CaO	Na_2O	Summe
A.	24,11	57,20	0,61	2,62	5,81	11,12	0,64	0,11	0,48	102,70
B.	24,32	57,88	0,20	2,91	5,61	10,89	0,60	0,10[1])	0,24	102,76.

[1]) K_2O. — Nach Abzug einer dem Cl und F äquivalenten Sauerstoffmenge: Summe A. = 99,67; B. = 99,74.

2. *Xenotim von Cheyenne Mountain, El Paso County, Colorado.* Schon W. E. HIDDEN hatte 1885 den Xenotim von derselben Lokalität beschrieben. Seine Studien waren aber auf einen sehr kleinen Krystall angewiesen, so dafs der Vf. das Vorkommen eines gröfseren, über 1 cm im Durchmesser haltenden Krystalls zu erneuter Unters. benutzte. Begleitende Mineralien sind Eisenglanz und Astrophyllit, tragende Gangmasse Quarz und Feldspat. Zusammengesetzt ist der Krystall aus (111). (110). (331). Der Pyramidenwinkel wurde zu 55° 32′ gemessen, in guter Übereinstimmung mit dem von G. v. RATH und C. KLEIN gefundenen Werte = 55° 30′. Eine, freilich nur mit 0,2 g ausgeführte Analyse ergab 32,11% P_2O_5, 67,78% $(Y, Er)_2O_3$ u. 0,18% Glühverlust (Summe = 100,07), dem Verhältnis: $P_2O_5 : R_2O_3 = 1 : 1$ sehr nahe entsprechend. (Sil. [3.] **45**. 396—99. 1/5. New-Haven.) NIES.

W. H. Hobbs, *Über einen rosenfarbenen, Kalk und Thonerde, enthaltenden Talk.* In der Umgegend von Canaan, Connecticut, wird ein sehr reger Bau auf krystallin. Dolomit betrieben. In dem Gesteine liegen weifse Augite, weifse und blafsgrüne Tremolite (von denen der Vf. kürzlich nachwies, dafs sie zum Teil Pseudomorphosen nach dem weifsen Augit sind), Quarz, farblose Glimmer, Phlogopit, oberflächig zu Brauneisen umgewandelter Eisenkies. Als gröfsere Seltenheit kommen rosenrote, an dem Lichte ausbleichende Blättchen vor, deren chemische, von L. KAHLENBERG ausgeführte Analyse zur Talkformel führt, falls man eine Vertretung der SiO_2 durch Al_2O_3 und eine solche der MgO durch CaO annimmt. Kalkhaltige Talke sind nur von drei Lokalitäten (Plaben in Böhmen, Bergen Hill und Campo longo) bekannt, aluminiumhaltige einige mehr, keine, die gleichzeitig Aluminium und Calcium in etwas gröfserer Menge führen. Auch eine rosenrote Färbung des Talkes, welche HOBBS auf die Spur MnO bezieht, die die unten reproduzierte Analyse angiebt, wird nur von einigen Fundorten erwähnt, unter denen sich sogar irrtümliche Angaben

befinden, wie diejenige von Cooptown, Harford County, Maryland, wo es sich nicht um Talk, sondern Rhodochrom handelt.

1. KAHLENBERG's Analyse. — 2. Werte der Talkformel $H_2Mg_3Si_4O_{12}$:

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	MnO	H_2O	Summe	D.
1.	61,48	3,04	25,54	4,19	0,77	Spur	5,54	100,56	2,86
2.	63,52		31,72				4,76	100	—

Beigegeben sind der Arbeit zwei von J. S. ADAM ausgeführte Analysen des Dolomits, von denen sich 1. auf körnigen Dolomit, 2. auf Spaltungsstücke bezieht. Ein Vergleich mit den unter 3. beigefügten Werten der Formel $CaMgC_2O_6$ zeigt, daſs sich der Dolomit von Canaan dem sog. Normaldolomit in der Zus. sehr nähert:

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3 Al_2O_3	Rückst.	Summe
1.	52,62	46,25	0,24	0,17	99,28
2.	54,40	45,12	0,25	0,08	99,85
3.	54,35	45,65	—	—	100.

(Sil. [3.] **45**. 404—7. 1/5. Madison. Univ. von Wisconsin.) NIES.

V. Goldschmidt, *Phosgenit von Monteponi. Mit einer Tafel und einer Textfigur.* Drei Krystalle von Bleihornerz kamen zur Unters., an deren einem die neue Fläche (320) gemessen wurde. Der eine Krystall ergab a : c = 1 : 1,0886, der andere = 1 : 1,0892, was einen Mittelwert = 1 : 1,0888 ergiebt; der dritte lieferte keine hinreichend scharfe Messungen. Bei zweien der Krystalle ist die Verteilung der Flächen derart, daſs man eine trapezoëdrische Hemiëdrie anzunehmen geneigt sein könnte, jedoch konnte weder vom Vf., noch von RÖNNE Zirkularpolarisation nachgewiesen werden. Auch die Ätzfiguren sind für trapezoëdrische Hemiëdrie zu symmetrisch. Die ganze Unters. wird vom Vf. in erster Linie als Beispiel für die Anwendung seines zweikreisigen Goniometers (vgl. S. 919) benutzt, u. dementsprechend finden Messungen und Berechnungen eine ganz besonders ausführliche Behandlung. (ZKr. **21**. 321—28. 5/5. [Januar.] Heidelberg.) NIES.

Mitteilungen *aus dem mineralogischen Institut der Universität Straſsburg* (vgl. **92**. I. 915: G. LINCK, Meteoreisen).

18. **A. Hahn**, *Topas von Japan. Mit 3 Figg.* Die farblosen u. durchsichtigen Krystalle stammen von Nakatsugawa und Tokayawamura, beiderseits in der japanischen Provinz Mino, und kommen vermutlich auf pegmatitischen Gängen im Granit vor. Alle Winkelmessungen ergaben eine sehr nahe Übereinstimmung mit den von v. KOKSCHAROW berechneten Werten.

19. **A. Hahn**, *Topas von Neusüdwales. Mit 2 Figg.* Der nähere Fundort ist unbekannt: aus dem zum Teil abgerundeten Zustand und dem gelegentlichen Mitvorkommen von Zinnsteingeschieben ist auf Zinnerz führende Sande zu schlieſsen. Auch hier ergaben die Messungen Übereinstimmung mit denen v. KOKSCHAROW's.

20. **F. Stöber**, *Cölestin von Brousseval bei Vassy, Departement Haute-Marne. Mit 3 Figg.* Die aus dem weiſsen Jura stammenden Krystalle (schon früher von L. MICHEL, **91**. I. 197, beschrieben. D. Ref.) sind 1 cm zu 2—3 mm groſs und ergeben die Elemente a : b : c = 0,78031 : 1 : 1,28263. Den Berechnungen werden die Winkel der Pyramide (111) zu Grunde gelegt, da sich für die Winkel des Domas (102), die gewöhnlich als die zuverlässigsten bezeichnet werden, Schwankungen bis zu 8′ ergaben.

21. **F. Stöber**, *Cölestin von Ville-sur-Saulx bei Bar-le-Duc, Departement Meuse. Mit 3 Figg.* Den Typus der nach LASAULX (1881) den Kimmeridgemergeln entstammenden Krystalle bestimmen langgestreckte Brachypyramiden, annähernd mit

dem Symbol P̆10. Auch hier dienen die Messungen, die die Pyramidenflächen (111) liefern, zur Bestimmung der Elemente: a : b : c = 0,78057 : 1 : 1,27972. D. 3,991.

22. Vgl. unter Organ. Chemie S. 973. (ZKr. **21**. 334—42. 5/5. Strafsburg.) NIES.

Fr. Scherer, *Studien am Arsenkiese. Mit 2 Tafeln (Mitteilungen aus dem mineralogischen Institut der Universität Strafsburg. Nr. 23).* Nach einer histor. Einleitung und der Zusammenstellung der sehr umfangreichen Litteratur über den Gegenstand folgt die spezielle Unters. der Arsenkiese von 14 Fundorten, und zwar unterlagen 7 gleichzeitig der krystallographischen und chemischen Prüfung, die übrigen blofs der ersteren. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

1. Freiberg (Grube Himmelfahrt), 2. Macagão, Brasilien, 3. Deloro, Hastings County, Ontario, 4a. Thala Bisztra, 4b. Oravicza, 5. Turtmannthal, Wallis, 6. Modum, Norwegen, 7. Bieber, Hessen, 8. Bräunsdorf bei Freiberg, 9. Munzig bei Meifsen, 10. Rauris, Salzburg, 11. Redruth, Cornwall, 12. Pestarena, Piemont, 13. Sala, Schweden, 14. Csiklova, Banat.

	S	As	Fe	Pb	Rückstand	D.	Formel
1.	20,11	44,64	34,07	0,37	0,45	6,022	$Fe_{21}S_{20}As_{22}$
2.	20,36	42,33	33,99	—	3,00	5,83	$Fe_{21}S_{22}As_{20}$
3.	21,66	40,82	34,61	0,33	1,59	6,073	$Fe_{18}S_{20}As_{16}$
4a.	18,72	43,16	35,57[1])	—	2,36	6,33	$Fe_1\ S_1\ As_1$
5.	20,38	40,76	38,13	—	1,21	—	$Fe_{10}S_9\ As_8$
6.	20,53	40,09	38,02[2])	1,23	1,07	—	$Fe_{10}S_9\ As_8$
7.	19,64	38,18	36,97	—	1,24	—	$Fe_{20}S_{18}As_{15}$

[1]) Spur von Co. — [2]) Spur von Cu.

	a : b : c		a : b : c
1.	0,67834 : 1 : 1,1702	8.	0,69764 : 1 : 1,201
2.	0,68046 : 1 : 1,1847	9.	0,68454 : 1 : ?
3.	0,6715 : 1 : 1,19019	10.	0,62459 : 1 : 1,1181
4a.	0,6673 : 1 : 1,18305	11.	0,66894 : 1 : 1,1959
b.	0,6605 : 1 : 1,13515	12.	0,67118 : 1 : 1,18209
5.	0,68326 : 1 : 1,1904	13.	0,68381 : 1 : 1,1868
6.	0,68095 : 1 : 1,1814	14.	0,69424 : 1 : 1,2519.
7.	0,67125 : 1 : 1,1522		

Seine Resultate fafst der Vf. selbst in folgende Sätze zusammen: 1. Die Arsenkiese sind häufig nicht homogen: die Analysenresultate werden durch Einschlüsse, namentlich von Eisenmineralien beeinflufst. 2. Viele Krystalle sind schalig aufgebaut. 3. Unter Berücksichtigung der formulierten Punkte lassen sich die meisten Arsenkiese als isomorphe Mischungen von FeS_2 mit $FeAs_2$ auffassen, so zwar, dafs sich das Verhältnis wenig von 1 : 1 entfernt. 4. Das Axenverhältnis steht nicht in einfachem Verhältnis zu der chem. Zus., etwa zum Gehalte an Schwefel. 5. Die Ätzung liefert Streifen, die auf 0P parallel zu der Kombinationskante 0P.∞P verlaufen. 6. Äufserlich einfach erscheinende Krystalle sind oft in Wirklichkeit Zwillinge. Eine Schlufstabelle giebt in aufserordentlich übersichtlicher Form Auskunft über das Vorkommen, die begleitenden Mineralien, das gesamte krystallographische Detail, spez. Gewicht und chemische Zus. von 42 Vorkommnissen des Arsenkieses. (ZKr. **21**. 354—87. 5/5. Strafsburg.) NIES.

E. Svalander und **J. Laudin**, *Bemerkenswerte Bildung von Schwefelkies und Magnetit.* Bei der Darst. von Salzs. durch Calcinieren von Natriumdisulfat mit Kochsalz in einer von unten geheizten eisernen Schale, deren Gehalt an Graphit etwa 3,75% betrug, wurde die Bildung gelblicher, glänzender, krystallinischer Krusten

beobachtet. Die Analyse derselben ergab folgende Zus.: FeS_2 17,63%, $FeO.FeO_2$ 60,69%, Fe_2O_3 9,58%, $FeSO_4$ 1,05%, C 5,98%, SiO_2 5,00%. Dieselbe bestand aus Magnetitschichten, die abwechselnd ärmer u. reicher an Schwefelkies waren. U. Mk. sah man, daſs die ganze Masse von charakteristischen, haarähnlichen Bildungen von Magnetit durchsetzt war. (ChZ. **17**. 544.) MUHLERT.

L. V. Pirsson, *Notiz über einige vulkanische Gesteine von Gough's Insel im südlichen atlantischen Ocean. Mit einer Fig.* Es handelt sich um einige Gerölle, die ein Kapitän am Gestade der selten besuchten u. wenig bekannten, unter 40° 20′ südlicher Breite und 9° 44′ westlicher Länge gelegenen Insel sammelte, und die insofern interessant sind, als sie die vulkanische Natur auch dieser Insel nachweisen, wie deren so viele in den Oceanen existieren. Beschrieben werden zwei *Basaltvarietäten*: die eine sehr frisch, zeigt in der Grundmasse u. Mk. neben Augit, Plagioklas und Magneteisen Apatit und Olivin und, in gröſseren Individuen ausgeschieden, namentlich Augit, aber auch Olivin und Feldspat. Eine Partialanalyse ergab 48,61% SiO_2; D. 2,890. — Die zweite Abart des Basaltes (SiO_2 = 49,55%; D. 2,643) ist porös, durch angehende Verwitterung bräunlich, der Olivin zu Hyalosiderit umgewandelt. Unter den in gröſseren Individuen ausgeschiedenen Mineralien herrscht Feldspat, mitunter sternförmig angeordnet, vor. — Von sauren Gesteinen lag auſser weichem, bräunlichem, Gesteinsfragmente einschlieſsendem, trachytischem Tuff ein *Obsidian* vor. Derselbe besitzt viele nach einer Richtung gestreckte Poren und zeigt nur selten einige ausgeschiedene Individuen neben Globuliten und Mikrolithen. Zu den gröſseren Krystallen liefert Sanidin in Karlsbader Zwillingen das Hauptkontingent, viel seltener ist Olivin, dessen Auftreten in Trachyten zwar schon mehrfach bekannt ist, hier aber um so mehr auffällt, als zu dem Widerstreit zwischen dem Säurungszustand des Magmas und der Ausscheidung auch noch die Armut des Magmas an Magnesia hinzukommt. Die Analyse zeigt, nach dem das Maximum nicht erreichenden Gehalt an SiO_2, daſs es sich um einen zum Tracht, nicht zum Quarztrachyt gehörigen Obsidian handelt:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
61,28	0,42	18,01	1,32	4,51	0,44	1,88	6,49	5,93	0,46	100,68

Spur von MnO. — D. 2,210.

(Sil. [3.] **45**. 380—84. 1/5. [Januar.] New-Haven. Min. u. petrogr. Lab. d. Sheffield Scientific School.) NIES.

Analytische Chemie.

W. Schuchow und **S. Gawrylow**, *Vorrichtungen zur ununterbrochenen fraktionierten Destillation von Rohöl und ähnlichen Flüssigkeiten, wie auch zur Erzeugung von Gas aus Erdöl und seinen Derivaten.* Man setzt Erdöl oder Erdölrückstände in Schlangen, die in einen Ofen eingemauert sind, hoher Temperatur aus und läſst dann das hierbei entstehende Gemisch von Gasen, Dämpfen und unverflüchtigter Fl. in „Fraktionsverteiler" gelangen. Die letzteren bestehen aus einer der Anzahl der gewünschten Fraktionen entsprechenden Zahl von Cylindern, in welche die Dämpfe von unten einströmen und durch einen Spray von Flüssigkeiten verschiedener Temperatur, hauptsächlich von W. gekühlt werden. Die nicht kondensierten Dämpfe gehen in den nächsten Kühler, die mit W. vermischten kondensierten Fll. flieſsen kontinuierlich ab, werden gekühlt und vom W. getrennt. (Swod. priv. 1892. Nr. 175; ZAng. 1893. 230—31.) BODLÄNDER.

Edouard Nihoul, *Bestimmung von Eisensalzen durch eine jodometrische Methode. Anwendung der Methode zur Bestimmung von Eisen in Erzen.* Eisenoxydsalze reagieren mit Jodkalium nach der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6 + 2KJ = Fe_2Cl_4 + 2KCl + J_2.$$

Das dabei entwickelte Jod kann nach DUFLOS neben den Ferrosalzen durch Titrierung mit Thiosulfatlsg. bestimmt werden. Besser ist es aber, das Jod überzudestillieren und im Destillat zu titrieren. Die Operation muſs im CO_2-Strome unter sorgfältiger Ausschlieſsung von Luft vorgenommen werden. Der Überschuſs von Jodkalium verhindert, daſs alles Jod bei der Destillation übergeht, und man muſs wiederholt konz. HCl oder noch besser HCl-Gas während der Destillation zusetzen, um das Jodkalium zu zerstören und HJ mit dem Jod überzutreiben. Auch kann man gegen Ende der Destillation Wasserdampf durchleiten. Wendet man aber statt einer Jodkaliumlsg. Jodwasserstoff zur Reduktion der Ferrisalze an, so geht das Jod viel schneller vollständig über.

Zur Bestimmung des Eisens in Erzen, die dasselbe nur als Oxyd enthalten, bringt man die gepulverte Probe in einen Destillierkolben, fügt konz. HCl zu und leitet unter Erwärmung HCl durch. Nachdem alles gelöst ist, verbindet man den Destillierkolben mit einem VOLHARD'schen Absorptionsapparat, verdrängt das HCl-Gas durch CO_2, giebt Jodkalium- oder Jodwasserstofflsg. hinzu, kocht und verdrängt eventuell den Rest des Jods durch Einleiten von HCl-Gas. Man kann auch behufs leichterer Auflösung des Erzes schon früher etwas Jodkalium zusetzen. Ist auch Eisenoxydul im Erze enthalten, so oxydiert man nach geschehener Auflösung, die dann ohne Anwendung von Jodkalium geschehen muſs, mit Kaliumchlorat oder Permanganat, verjagt das überschüssige Chlor durch HCl-Gas und verfährt sonst wie oben angegeben. (Revue univ. des mines et de la metallurgie **21**. Nr. 1; ChN. **67**. 196—98. 28/4.) BODLÄNDER.

P. Schatzmann und **H. Kreis**, *Über die Verseifung von Fetten mit konzentrierter Schwefelsäure.* Andere Chemiker (S 205. 803. 861) hatten nach der Methode des Vfs. stets eine zu hohe REICHERT-MEISSL'sche Zahl erhalten. Vff. haben ihre Verss. wiederholt und finden, daſs bei Anwendung einer Schwefelsäure von 91,53% H_2SO_4 richtige Zahlen erhalten werden. Nach der Modifikation von PINETTE (S. 803), nämlich vor der Destillation Kaliumpermanganat zuzusetzen, wollen Vff. zu niedrige Zahlen erhalten haben. (ChZ. **17**. 544.) MUHLERT.

J. Klimont, *Nachweis und Bestimmung von Neutralfett im Mineralöl.* Man verseift 15 g des zu untersuchenden Öles mit 100 ccm 10%iger Kalilsg., versetzt dann mit etwa dem gleichen Volum W. und filtriert durch ein feuchtes Filter, neutralisiert genau mit HCl und extrahiert mit etwas Petroläther. Wird zur wässerigen Lsgg. $CaCl_2$ gefügt, so entsteht, falls Fett vorhanden war, ein Nd. von Kalkseife. Zur quantitativen Bestimmung kann man die bei 110° getrocknete Kalkseife auf einem gewogenen Filter sammeln. Man glüht dann die Kalkseife und findet das Gewicht des Fettes, wenn man zu dem Gewicht der aus dem Verlust sich ergebenden Fettsäureanhydride für je 3CaO, $1(C_3H_5)_2O_3$ hinzu addiert. Zur Bestimmung gröſserer Fettmengen eignet sich die Methode nicht, weil die ausfallende Kalkseife sich leicht zusammenballt und andere Salze einhüllt. (ChZ. **17**. 543.) MUHLERT.

Patente.

C. J. Schofield, Manchester, *Konzentration von Schwefelsäure u. anderen Säuren.* Nur der untere Teil der Retorte soll aus Glas bestehen, der obere mit einem Schloch und den Heberröhren versehene aus einem „geeigneten Material". (EP. 19 780. 14/11. 91.; JSI. **12**. 155. 28/2.) BODL.

F. M. Lyte und **C. H. Lyte**, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Chlor, sowie in der Reinigung von Blei und der Gewinnung von Silber.* Das Chlor soll aus Chlorcalcium oder Chlormagnesium dadurch gewonnen werden, daſs diese Salze durch Bleinitrat zersetzt werden und das Chlorblei elektrolysiert wird. Aus dem Calcium-, resp. Magnesiumnitrat wird durch Erhitzung HNO_3 dargestellt und diese zur Auflösung von Bleiglätte verwendet. Das Silber wird durch schwammiges Blei aus der Lsg. des Bleinitrats gefällt. Man kann statt der Chloride auch HCl zur Zers. des Bleinitrats verwenden, wodurch direkt HNO_3 gewonnen wird, die zur Auflsg. von Glätte dient. Die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorbleies erfolgt mittels Kohlenelektroden oder mittels Kohleanode u. geschmolzenen Bleis als Kathode. (EP. 17 745. 16/10. 91.; JSI. **12**. 155. 28/2.) BODL.

F. M. Lyte, London, *Nachtrag zu vorigem Patent.* Bleichlorid wird durch Kochen von HCl mit Bleioxyd, durch Fällen von Nitrat- oder Acetatlsg. mit HCl oder durch abwechselndes Überleiten von h. HCl und Luft über granuliertes Blei gewonnen. Die Edelmetalle, die im Blei enthalten waren, werden durch schwammiges Blei aus den Lsgg. ausgefällt. Die Leitfähigkeit der Kohleelektroden wird dadurch erhöht, daſs sie mit einem Kern von Eisen versehen werden. (EP. 21 464. 8/12. 91.; JSI. **12**. 155. 28/2.) BODL.

W. Smith, London, *Wiedergewinnung des Ammoniumacetats aus den beim Waschen des Bleiweiſs erhaltenen verdünnten Lösungen.* Die verd. Lsgg., die bei der Fabrikation von Bleiweiſs nach dem Verf. von MAC IVOR erhalten werden, können durch Eindampfen nicht konz. werden. Sie werden deshalb mit Kalk versetzt, das NH_3 wird abdestilliert und in H_2SO_4 aufgefangen. Die Kalkacetatlsg. wird eingedampft und bei genügender Konzentration durch eine äquivalente Menge Ammonsulfatlsg. zersetzt. Die vom Calciumsulfat abgepreſste Lsg. von Ammoniumacetat ist für die Verwendung im MAC IVOR-Prozeſs genügend konz. (EP. 790. 14/1. 92.; JSI. **12**. 156. 28/2.) BODL.

G. W. Clark, Birmingham, *Verbesserungen in der Stahlfabrikation.* Blasen werden aus dem Stahl entfernt, und Schwefel wird beseitigt, wenn man unter den geschmolzenen Stahl eine schmelzbare Schlacke taucht, die aus Thon, Ätzkalk und Holzkohle in einem bestimmten Verhältnis zusammengesetzt wird, wozu noch Flufs spat, Kochsalz oder andere Stoffe gegeben werden können. (EP. 1530. 26/1. 92.; JSI. **12**. 160. 28/2.) BODL.

R. Heaton, Birmingham, *Ein Lot für Aluminium.* Das Lot besteht aus 45 Tln. Zinn und 11 Teilen Aluminium. (EP. 5560. 22/3. 92.; JSI. **12**. 273. 31/3.) BODL.

T. Parker, **A. E. Robinson** und **C. H. Parker**, Wolverhampton, *Darstellung von Chlorzink und Alkali- oder Erdalkalisulfaten und Gewinnung von Zink und Chlor durch Elektrolyse der Lösungen dieser Salze.* Man röstet Blende mit einem Alkali- oder Erdalkalichlorid und erhält dadurch Chlorzink und Alkali- oder Erdalkalisulfat. Durch Elektrolyse der Lsg. dieser Salze unter Anwendung von Zinkkathoden und Kohle- oder Chromphosphidanoden gewinnt man Zink u. Chlor. Silber und Blei, die der Blende beigemischt waren, bleiben als unl. Chloride zurück. (EP. 982. 18/2. 92.; JSI. **12**. 276. 31/3.) BODL.

W. Muir, Edmonton, *Gewinnung von Zinn und anderen Produkten aus Zinnschlacken und Zinndörnern.* Durch Erhitzung der Schlacken oder Dörner mit Eisenchlorür, Eisenchlorid, Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Chlorkalk werden l. Chloride von Zinn, Wolfram, Arsen, Antimon u. Eisen erhalten, die mit W. oder HCl ausgezogen und durch geeignete Mittel fraktioniert gefällt werden. (EP. 1907. 1/2. 92.; JSI. **12**. 160. 28/2.) BODL.

T. Twynam, Chiswick, *Abscheidung des Zinns von verzinntem Eisenblech.* Man überzieht das Blech mit Chlorcalcium oder einem ähnlichen schmelzbaren Salz, erhitzt auf Rotglut und schreckt mit W. ab, wobei eine das Zinn enthaltende Kruste sich von dem reinen Eisenblech ablöst. (EP. 3844. 27/2. 92.; JSI. **12**. 273. 31/3.) BODL.

H. W. Wallis, London, *Anreicherung kiesiger Erze, von denen einige Bestandteile in Salzsäure löslich sind.* Durch Behandlung mit HCl werden die darin l. Sulfide von den unl. Sulfiden von Gold, Silber u. Kupfer getrennt. Pyrit enthaltende Erze werden bei Luftabschluſs geröstet und dadurch in HCl l. gemacht. Der beim Lösen entwickelte H_2S reduziert Eisenoxyd und bewirkt, daſs sie sich leicht in HCl lösen. Sind nicht genügend viel Sulfide für die Reduktion des Eisenoxyds zugegen, so muſs man ein künstliches Sulfid zusetzen. Zusatz der Chloride der Alkalien oder alkal. Erden befördert die Löslichkeit des Chlorbleies und ist deshalb bei Ggw. von viel Blei im Erze notwendig. (EP. 17 621. 15/10. 91.; JSI. **12**. 160. 28/2.) BODL.

R. L. Sentinella, London, *Mittel zum Reinigen von Eisen und Stahl.* Man setzt zu Eisen oder Stahl, die in einem Tiegel bis zum Erweichen aber nicht zum Schmelzen erhitzt sind, Chlornatrium und schmilzt dann. Es soll sich eine Legierung von Eisen und Natrium bilden, in der Eisen- und Natriumchlorid suspendiert sind. Setzt man von dem Produkt 1—10% zu geschmolzenem Stahl oder Eisen, so soll dieses dadurch von Schwefel, Phosphor und Silicium befreit werden. (EP. 3493. 23/2. 92.; JSI. **12**. 273. 31/3.) BODL.

J. W. Knights, Cambridge, *Verbesserung im Brennen von Portlandzement.* Man streut 0,5—2% von dem Gewicht der zu erbrennenden Klinker Chlornatrium oder Chlorkalium auf die geformten, noch nicht gebrannten Steine, damit sich eine oberflächliche Schicht von Alkalisilikat bildet, die den Zerfall der Klinker verhindert. (EP. 4533. 8/3. 92.; JSI. **12**. 269. 31/3.) BODL.

D. Swan, Glasgow, *Verbesserungen in der Farbenfabrikation.* Man fällt eine Lsg. von 1 Teil Eisenchlorür u. 100 Teilen Chlorzink durch Calciumchlorid (?) und glüht. (EP. 1882. 1/2. 92.; JSI. **12**. 166. 28/2.) BODL.

W. H. Wilson, Liverpool, *Verbesserungen in der Leuchtgasfabrikation.* Man erhitzt die von den gewöhnlichen Gasretorten ausgehenden Gasleitungsröhren und vergast dadurch die teerigen Bestandteile, die sich sonst in diesen absetzen würden. Dadurch wird die Menge des Gases und seine Leuchtkraft erhöht. (EP. 2073. 3/2. 92.; JSI. **12**. 135. 28/2.) BODL.

A. A. Blandy, London, *Surrogat für Kautschuk und Leder.* 2 Teile oxydiertes Leinöl werden mit 5 Teilen gereinigten Trinidadasphalts gemischt, und die M. wird in geeignete Formen gegossen, Der Körper läſst sich mit KW-stoffen, Harzen und Kautschuk mischen. Ein Gemisch von 1 Teil des Körpers mit 1 Teil Kautschuk von Mozambique, S und Kalk giebt einen guten, ziemlich säurefesten Hartgummi. Ersetzt man den Kalk durch Bleiglätte, so erhält man einen Ebonit, der fast allen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur widersteht. Auch zur Herstellung wasserdichter Gewebe und von Lederimitation läſst sich die Masse benutzen. (EP. 13 864. 3/9. 90.; JSI. 165. 28/2.) BODL.

E. Erdmann u. **H. Erdmann**, Halle a. S., *Darstellung von Jodrubidium.* Als Ausgangsmaterial dient der Rubidiumalaun, den man in wss. Lsg. mit Ätzkalk und Jodcalcium behandelt:

$$2RbAl(SO_4)_2 + 3Ca(OH)_2 + CaJ_2 = 2RbJ + 4CaSO_4 + 2Al(OH)_3.$$

An Stelle von Ätzkalk u. Jodcalcium lassen sich Ätzbaryt oder -strontian, bez. Jodbarium, -strontium, -eisen oder -ammonium verwenden.

Das nach bekannten Methoden rein dargestellte Jodrubidium soll zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Pbl. **14**. 144. DRP. 66 286. 13/5. 92.)

C. A. F. Kahlbaum, Berlin, *Darstellung von reinem Amylen.* Tertiärer Amylalkohol, $(CH_3)_2 : C.(C_2H_5).OH$, wird auf dem Wasserbade mit einer (zweckmäſsig festen) organischen Säure, wie Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure oder mit Phosphorsäurehydrat erwärmt. Hierdurch zerfällt der A. unter schwacher Rk. glatt in

reines Amylen, $CH_3.CH:C:(CH_3)_2$, und W. Das Amylen wird abdestilliert, der fraktionierten Dest. unterworfen und zeigt dann einen konstanten K. von 38° C. Das Amylen soll sich zu therapeutischen Zwecken eignen. (Pbl. **14**. 280. DRP. 66 866. 9/9. 91.)

M. Kähler und **Martini**, Berlin, und **F. Fuchs**, Wien, *Verbrennungsofen für Elementaranalyse.* Der äufserlich die Form des GLASER'schen Verbrennungsofens zeigende Apparat weicht insofern von diesem ab, als die das Verbrennungsrohr aufnehmende Rinne aus einzelnen Eisenkernen *b* besteht, die auch im erhitzten Zustande vermittels der Handgriffe *c* von der einen Schiene *a* abgehoben u. nach unten um-

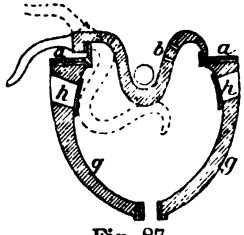


Fig. 87.

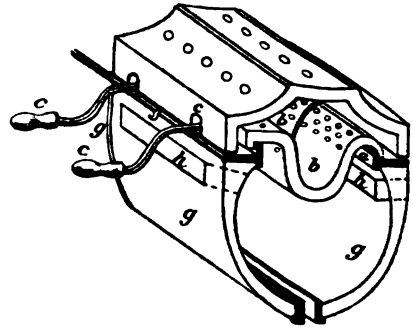


Fig. 88.

gelegt werden können (Fig. 87), so dafs gewünschten Falles das Verbrennungsrohr aufser Berührung mit der auch nach dem Ausdrehen des betr. Brenners nachbeizenden Rinne gebracht werden kann. Die Seitenwände *g* des Ofens sind nach unten gegen einander gekrümmt und mit durch Glimmer verschloesenen Fenstern zu versehen, die ein Beobachten der Heizflammen gestatten. (Pbl. **14**. 143. DRP. 66 281. 9/4. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Oxäthylmethylphenylpyrazolon.* Das Oxäthylmethylphenylpyrazolon wird durch Wechselwirkung zwischen Äthylenchlorhydrin u. dem Natriumsalz des Methylphenylpyrazolons erhalten. Es krystallisiert aus Wasser in Nadeln von der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2 + H_2O$ und dem F. 62—63°; es ist unl. in Natronlauge, ll. in Säuren, und soll zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. Das Salicylat schmilzt bei 55—56° u. das Chloroplatinat bei 182—183°. (Pbl. **14**. 214. DRP. 66 610. 29/1. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Dihydrodimethylphenylpyrazolon.* Dihydromethylphenylpyrazolon des Patentes Nr. 62 006 (aus Crotonsäure und Phenylhydrazin) wird mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Autoklaven längere Zeit bei höherer Temperatur behandelt. Der neue Körper schmilzt bei 107—108° und ist nach der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zusammengesetzt; er soll ähnlich dem Antipyrin zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Pbl. **14**. 214. DRP. 66 612. 30/1. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines chlorhaltigen Antipyrinabkömmlings.* Eine auf unter 0° abgekühlte Lsg. von Antipyrin in salzsäurehaltigem W. wird mit einer Chlorkalklsg. versetzt; es entsteht ein weifser Nd., der, aus A. oder Eg. umkrystallisiert, einen bei 228° schm. Körper von der Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2Cl_2$ liefert. Der Körper geht durch die verschiedensten Rkk., z. B. beim Schmelzen im Chlorstrom, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit A. auf 150° etc., in Dichlormethylphenylpyrazolon über. Er soll zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Pbl. **14**. 239. DRP. 66 705. 11/2. 92.)

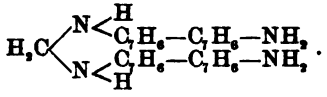
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von p-Äthoxyphenylmethylpyrazolidon.* Molekulare Mengen von p-Äthoxyphenylhydrazin (an Stelle des Phenylhydrazins im Hauptpatente Nr. 62 006) und Croton-

säure werden im Ölbade auf 110—130° ungefähr 1 Stde. lang erhitzt, bis die Wasserentwicklung aufgehört hat. Aus der Schmelze erhält man mittels Ä. das bei 87 bis 88° schmelzende p-Äthoxyphenylmethylpyrazolidon, $C_{12}H_{16}N_2O_2$. Es ist ll. in W., Lg. und Ä. und giebt z. B. mit Eisenchlorid die Pyrazolblaureaktion. (Pbl. **14**. 323. DRP. 67 213. 16/6. 92. — Zus.-Pat. zu 62 006. 11/10. 90.)

H. Köhler, Breslau, *Darstellung von Pikrinsäure.* Phenolsulfosäure oder Phenoldisulfosäure werden zunächst durch Behandlung mit Salpeter bei Ggw. des vier- bis sechsfachen Gewichts konz. Schwefelsäure in einfach, bezw. zweifach nitrierte Phenolsulfosäuren übergeführt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch mit etwas W. verd., in die 80—90° h. Lsg. die entsprechende Menge Chilisalpeter eingetragen und auf 140° erhitzt; beim Erkalten scheidet sich die Pikrinsäure aus. (Pbl. **14**. 280. DRP. 67 074. 15/8. 91.)

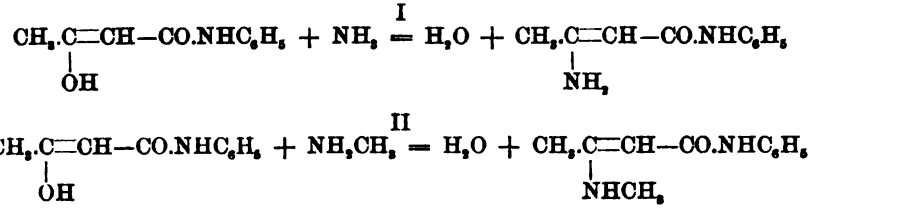
L. Hoffmann u. **E. Hoffmann**, Leipzig-Lindenau, *Darstellung von Thymacetin.* Zunächst wird p-Nitrothymoläthyläther dargestellt, indem die Salze des p-Mononitrothymols mit Halogenverbb. des Äthyls behandelt oder mit äthylschwefelsauren Salzen erhitzt werden. Oder der durch Erhitzen von Salzen des Thymols mit äthylschwefelsauren Salzen oder sonst auf bekanntem Wege gewonnene Thymoläthyläther wird durch direktes Nitrieren oder durch Behandeln der p-Sulfosäure desselben, bezw. deren Salze mit Salpetersäure in p-Nitrothymoläthyläther übergeführt. — Der Äther $C_6H_2.CH_3(1).OC_2H_5(3).C_3H_7(4).NO_2(6)$ ist ll. in A. und Ä. und schmilzt bei 60—61°. Durch Reduktion und Acetylierung erhält man das Thymacetin (Acet-p-amidothymoläthyläther), $C_6H_2.CH_3(1).OC_2H_5(3).C_3H_7(4).NHCOCH_3(6)$, welches ll. ist in A., wl. in Ä., kl. im W. und aus A. in Nadeln vom F. 136° krystallisiert. — An Stelle der Äthylgruppe kann in den vorerwähnten Verbb. auch die Methyl- oder Propylgruppe treten. — Die Körper sollen als Nervenheilmittel Verwendung finden. (Pbl. **14**. 394. DRP. 67 568. 1/11. 91.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen, Elsafs, *Darstellung einer neuen Base durch Kondensation von Tolidin mit Formaldehyd.* Durch Einw. einer Formaldehydlsg. auf mit A. angeriebenes Tolidin und basisch salzsaures Tolidin bei 90 bis 100° wird eine Base erhalten, der folgende Konstitution zugeschrieben wird:



Die neue Base beginnt, bei 60—65° C. sich zu verflüssigen und ist bei 85—90° C. vollständig geschmolzen; sie ist ll. in A. wl. in Bzl. u. beinahe unl. in Ä.; ihr salzsaures u. schwefelsaures Salz l. sich leicht in W. Der Körper besitzt ausgesprochen basischen Charakter und läfst sich mit 2 Mol. Nitrit leicht diazotieren; die in W. wl. Diazoverb. liefert mit Naphthionsäure einen substantiven Baumwollfarbstoff. (Pbl. **14**. 262. DRP. 66 737. 6/4. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von β-Amidocrotonsäureanilid und β-Methylamidocrotonsäureanilid.* Acetessigsäureanilid wird in wss. Lsg. mit Ammoniak, bezw. Methylamin erhitzt:



Das β-Amidocrotonsäureanilid schmilzt bei 144—145°, das β-Methylamidocrotonsäureanilid bei 140—144°. Sie sollen unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen durch Oxydation Pyrazolonderivate liefern. (Pbl. **14**. 260. DRP. 66 808. 23/1. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung von Triazyazobenzol-m- und p-carbonsäure.* Entgegen den Angaben von STEBBINS läfst sich das Pyrogallol nicht ohne weiteres glatt mit beliebigen Diazoverbb. vereinigen. In einigen Fällen verläuft jedoch die Kombination nahezu quantitativ, so z. B. bei der Einw. der m- und p-Diazobenzoësäure auf Pyrogallol in mineralsaurer, eiskalter, wss. Lg. Die Anwendung der so dargestellten Azofarbstoffe entspricht vollständig derjenigen der Alizarinfarbstoffe; sie erzeugen auf Thonerde-, Eisen-, Zinn-, Cer- und Chrombeizen kräftige braune Nuancen, welche grofse Beständigkeit gegen das Walken, Seife und Licht besitzen. Die Farbstoffe kommen als Paste in Form der freien Säure in den Handel. (Pbl. **14**. 308. DRP. 66 975. 29/12. 91.)

F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Verbindungen aus Chloral und Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen.* Durch Einw. von 1 Mol. Chloral auf 1 Mol. Acetoxim, Camphoroxim, Nitroso-β-naphtol, Acetaldoxim u. Benzaldoxim, am zweckmäfsigsten unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, wie Petroläther, werden folgende Additionsprodukte erhalten:

Chloralacetoxim, $(CH_3)_2C{=}N{-}O{-}C(H)(OH)(CCl_3)$, F. 72°.

Chloralcamphoroxim, $C_{10}H_{16}{=}N{-}O{-}C(H)(OH)(CCl_3)$, F. 98°.

Chloralnitroso-β-naphtol, $C_{10}H_6(NO){-}O{-}C(H)(OH)(CCl_3)$, F. 100°.

Chloralacetaldoxim, $CH_3CH{=}N{-}O{-}C(H)(OH)(CCl_3)$, F. 74°.

Chloralbenzaldoxim, $C_6H_5CH{=}N{-}O{-}C(H)(OH)(CCl_3)$, F. 62°.

(Pbl. **14**. 280. DRP. 66 877. 20/5. 92.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung von Di-p-phenetylguanidin, sowie seiner Benzoylderivate.* Diphenetylthioharnstoff (aus p-Amidophenetol und Schwefelkohlenstoff) wird in alkoh. Lsg. in Ggw. von Ammoniak mittels frisch gefällten Bleihydroxyds oder Quecksilberoxydes entschwefelt:

$$CS{<}\begin{matrix}NH.C_6H_4.OC_2H_5\\NH.C_6H_4.OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 + PbO = HN.C{<}\begin{matrix}NH.C_6H_4.OC_2H_5\\NH.C_6H_4.OC_2H_5\end{matrix} + PbS + H_2O$$

Das Di-p-phenetylguanidin schmilzt bei 122,5° und l. sich in ca. 1000 Tln. W. und in 2 Tln. A. Das Sulfat schmilzt bei 203°, das Golddoppelsalz bei 144 bis 144,5° und das Platindoppelsalz bei 209—210°. Durch Acetylierung erhält man das Monoacetyldi-p-phenetylguanidin (F. 165°) u. durch Benzoylierung das entsprechende Benzoylprodukt (F. 184°). Das Di-p-phenetylguanidin sowie sein Benzoylderivat sind für medizinische Anwendung bestimmt. (Pbl. **14**. 193. DRP. 66 550. 14/5. 92.)

J. Bertram, Leipzig, *Darstellung von Terpenalkoholen aus Terpenen.* Das Verfahren besteht darin, dafs man organische Säuren der Fettreihe (Essigsäure, auch Oxalsäure) bei Ggw. geringer Mengen von Mineralsäuren (wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure etc.) auf die Terpene, $C_{10}H_{16}$, unter Innehaltung einer mäfsigen Temperatur (30—60°) einwirken läfst und die so entstandenen Ester der Terpenalkohole, $C_{10}H_{18}O$, mit alkoh. Kali- oder Natronlauge, bezw. Kalium- oder Natriumalkoholat verseift. Aus Terpentinöl und Campher erhält man auf diese Weise das Terpineol (K. 216—218°), bezw. Borneol (K_{15}. 212°, F. 206°). Diese Alkohole u. ihre Ester sollen in der Parfümerie verwendet werden; das Borneol soll auch zur Darst. von Campher dienen. (Pbl. **14**. 323. DRP. 67 255. 12/4. 92.)

Schlufs der Redaktion: den 16. Mai 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 23. 7. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. van Laar, *Die theoretische Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe.* Nach Vf. soll die verallgemeinerte Formel von VAN DER WAALS-CLAUSIUS:

$$\left(p + \frac{af(T)}{(v+\beta)^2}\right)(v-b) = RT,$$

worin die Temperaturfunktion:

$$f(T) = e^{1-\frac{T}{T_1}}$$

zu setzen ist, bei Hinzuziehung des MAXWELL-CLAUSIUS'schen Theorems mit überraschender Genauigkeit die Sättigungsdrucke des W. darstellen; dabei versteht Vf. unter „überraschender Genauigkeit" eine Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Siedepunkten bei verschiedenem Druck bis auf 5° und zwischen den beobachteten und berechneten Dampfdrucken bis auf $^1/_{10}$ Atm., d. h. bis auf ca. 5—10% der Druckwerte. (ZP. **11**. 433—38. [31/1.] 28/4.) NERNST.

J. J. van Laar, *Neuberechnung einiger vielfach gebrauchter Konstanten.* Vf. teilt u. a. mit, dafs für Amsterdam der Wert der Erdbeschleunigung 981,20, dafs der Spannungskoeffizient der Gase 0,003 66 beträgt u. dgl. mehr. Das Verhältnis der Atomgewichte O : H setzt Vf. fest zu 15,881, indem er ein willkürliches Mittel zwischen den Zahlen neuerer Beobachter nimmt und dabei als Quelle nicht etwa die Originalarbeiten, sondern die Referate in der Zeitschr. für physik. Chem. benutzt. Bei Festsetzung des mechanischen Wärmeäquivalentes und des Verhältnisses der verschiedenen Kalorien (mittlere Kalorie zwischen 0 bis 100, Kalorie bei Zimmertemperatur), geht Vf. auf die 1885 erschienene Auflage von WÜLLNER's Lehrbuch der Pysik zurück, nicht etwa auf die Originalarbeiten, und noch viel weniger auf die neueren Unterss., die wesentlich andere Zahlen geben (vgl. z. B. DIETERICI, WIED. Ann. **33**. 417). (Ref. kann als eifriger Leser der Zeitschr. für physik. Chem. nicht umhin, seinem Bedauern darüber Ausdruck zu geben, dafs darin eine der wichtigsten Aufgaben der Forschung, nämlich die Feststellung von Naturkonstanten, eine dermafsen inkompetente Behandlung erfahren hat.) (ZP. **11**. 439—45. 28/4. Middelburg.) NERNST.

J. H. Meerburg, *Zur Abhandlung G. Tammann's: Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen.* Vf. hat die Verss. von TAMMANN (**92**. II. 700) in der Weise wiederholt, dafs er zunächst die Membran sich bilden liefs und dann erst den Farbstoff zusetzte, anstatt die Membran, wie TAMMANN, bei Ggw. des letzteren entstehen zu lassen. Die Resultate sind jedoch nach beiden Methoden im wesentlichen gleich, wenn man vorsichtig operiert und insbesondere den Apparat auf einen isolierten Pfeiler stellt, um ihn vor Erschütterungen zu schützen. Es scheinen die Membrane die Fähigkeit zu besitzen, den Farbstoff aufzunehmen, so dafs vermutlich die Permeabilität auf einem Lösungsprozefs beruht. (ZP. **11**. 446—49. 28/5. Physik. Lab. Utrecht.) NERNST.

J. J. A. Wijs, *Die Dissociation des Wassers.* Um die Anzahl freier Wasserstoff- und Hydroxylionen im reinen W., d. h. die Dissociation des W. zu bestimmen, hat Vf. die Geschwindigkeit der Zersetzung der Ester durch reines W. untersucht. Es ergab sich, daſs pro Stunde bei 11° der Bruchteil 0,000 0024 von in sterilisiertem W. gel. Methylacetat zersetzt wird. Da nun diese Zersetzung ebenso wie die bei Ggw. von Basen der Anzahl freier Hydroxylionen proportional sein muſs, so folgt aus der Thatsache, daſs bei Ggw. von einem g-Hydroxylion im Liter die 207-fache Menge von Methylacetat zersetzt werden würde, die Konzentration der Hydroxylionen im W. zu:

$$\frac{0{,}000\,0024}{207} = \text{ca. } 0{,}1 \times 10^{-7} \text{ normal.}$$

Von OSTWALD (s. u.) wurde der Wert $0{,}23 \times 10^{-6}$ gegeben, der von dem obigen vorläufigen Werte nicht allzu sehr verschieden ist. (ZP. **11**. 492—94. 28/5. Amsterdam.) NERNST.

W. Ostwald, *Die Dissociation des Wassers.* Von F. KOHLRAUSCH ist schon vor längerer Zeit gezeigt worden, daſs die Leitfähigkeit des W. um so mehr abnimmt, je sorgfältiger man es reinigt. Der kleinste Wert, den KOHLRAUSCH bei sorgfältig im Vakuum destilliertem W. beobachtete, betrug $0{,}25 \times 10^{-10}$ bei 18°. Nimmt man an, daſs dieses W. thatsächlich rein gewesen ist, d. h. daſs die beobachtete Leitfähigkeit durch die elektrolytische Dissociation des W. in Wasserstoff- und Hydroxylionen bedingt ist, so berechnet sich die Konzentration der Ionen des W. zu $0{,}6 \times 10^{-6}$, d. h. es wäre ein g-Ionenwasserstoff in ungefähr 2 Millionen Liter Wasser enthalten. Der wirkliche Wert kann entweder kleiner oder gleich diesem sein.

Zu einer neuen unabhängigen Bestimmung der Dissociation gelangt Vf. auf folgendem Wege: Nach der vom Ref. entwickelten Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen (**89**. II. 782) berechnet sich die elektromotorische Kraft einer Kette, deren Elektroden aus dem gleichen Material gebildet sind, bei der absoluten Temperatur T zu:

$$E = 0{,}860\ T \ln \frac{c_1}{c_2} \times 10^{-4} \text{ Volt.},$$

worin c_1 u. c_2 die Konzentrationen der Ionen, welche das Elektrodenmaterial bilden, und bezüglich deren die beiden Elektroden umkehrbar sind, in den beiden die Elektroden bespülenden Lsgg. bedeuten. Als Elektroden verwendet Vf. zwei mit Wasserstoff beladene Palladiumelektroden, die sich bezüglich ihrer elektromotorischen Kraft gerade so verhalten, als ob sie aus einer metallisch leitenden Modifikation des W. gefertigt wären; als Lsgg., welche die beiden Elektroden umspülen, dienen die Lgg. einer starken Basis u. einer Säure in normaler Konzentration. Die elektromotorische Kraft dieser Kette betrug 0,7—0,75 Volt; da die Konzentration der Wasserstoffionen in der Säure bekannt ist, so kann man aus obenstehender Formel die Konzentration der Wasserstoffionen in der Basis berechnen, u. da ferner das Prod. von Wasserstoff- und Hydroxylionen nach dem Massenwirkungsgesetz eine Konstante ist, so kann man auch die Dissociation des reinen W. berechnen. Es ergiebt sich auf diesem Wege die Konzentration der Ionen des W. zu 0,6 bis $0{,}23 \times 10^{-6}$; es scheint also, als ob das reinste von KOHLRAUSCH untersuchte W. bereits fast völlig rein gewesen ist. — Genau in derselben Weise verhält sich eine Kette, deren Elektroden anstatt mit Wasserstoff mit Sauerstoff gesättigt sind; vollständig im Sinne der Theorie ist die elektromotorische Kraft dieser Kette gleich der obigen (0,7 Volt.). (ZP. **11**. 521 bis 528. 28/4. Leipzig.) NERNST.

Gaetano Magnanini, *Einfluſs der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von organischen Säuren.* In einer früheren Arbeit (**92**. I. 845) hat Vf. gezeigt, daſs die elektrische Leitfähigkeit organischer Säurelsgg. infolge eines Zusatzes von Borsäure erheblich ansteigt, wenn diese Säuren eine Hydroxylgruppe enthalten. Vf. hat nun diese Untersuchung fortgesetzt und faſst die Resultate seiner früheren und seiner jetzigen Arbeit in folgenden Sätzen zusammen. In wss. Lsgg. organischer Säuren, die kein Hydroxyl enthalten, bewirkt Borsäure keine Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit. In wss. Lsg. von Oxysäuren, welche wenigstens ein alkoh. Hydroxyl in α-Stellung zum Carboxyl enthalten, und in aromatischen Oxysäuren, welche wenigstens ein Hydroxyl in o-Stellung zum Carboxyl enthalten, ruft Borsäure immer eine Vermehrung der Leitfähigkeit hervor. Die Oxysäuren verbinden sich teilweise mit Borsäure in wss. Lsg. und bilden Elektrolyte, deren Leitfähigkeit gröſser ist, als die der Säure, aus der sie entstehen. In wss. Lsgg. von Oxysäuren, die kein Hydroxyl in α- oder in o-Stellung zum Carboxyl enthalten, bewirkt Borsäure im allgemeinen keine Vermehrung der Leitfähigkeit. Zwischen dem Einfluſs, den die Borsäure auf die Leitfähigkeit organischer Oxysäuren ausübt, und deren Konstitution besteht ein bestimmter Zusammenhang. Sehr wahrscheinlich hat man hier eine einfache physikalisch-chemische Methode, die man zur Konstitutionsbestimmung einer Verb. benutzen kann. (Gz. **23**. I. 197—251. 31/3. Messina.) SACHSSE.

Giulio Baroni, *Beckmann's Siedemethode zur Bestimmung des Molekulargewichtes.* Vf. wollte keine Mesungsreihen ausführen, um das Verhalten verschiedener Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln zu bestimmen, sondern er wollte untersuchen, bis zu welchem Grade die Beobachtungen im Einklange mit der modernen Theorie der Lsgg. stehen. Die Verss. wurden ausgeführt mit anorganischen Substanzen unter Anwendung von W. Von den ersten Beobachtungen an muſste sich indes Vf. überzeugen, daſs bei dem Arbeiten, wie es BECKMANN beschrieben, u. mit Vernachlässigung des Einflusses der barometrischen Schwankungen, die gefundenen Molekulargewichte einen ganz unregelmäſsigen Gang zeigen, wenn man für jede Substanz eine Reihe von Bestimmungen bei verschiedener Konzentration macht. Damit in diesem Falle die Messungen verläſsliche Resultate geben, darf der barometrische Druck während der ganzen Zeit nicht schwanken, was kaum vorkommt, sonst entstehen Fehler, die der Methode im allgemeinen nicht anhaften. Vf. sah sich daher gezwungen, dem Einflusse des Druckes bei jedem einzelnen Vers. Rechnung zu tragen und die beobachteten K. danach zu korrigieren. Hiernach wurden die Siedepunkte der verschiedenen Lsgg. auf den wahren Siedepunkt bezogen, welchen in dem einzelnen Falle das bei dem durch das Barometer angegebenen Druck sd. W. gehabt haben würde.

Die Verss. wurden angestellt mit Lsgg. von Borsäure, Chlorkalium, Bromkalium, Chlornatrium und Chlorbarium. Prüft man die in mehreren Tabellen niedergelegten Resultate derselben, so ergiebt sich, daſs die Molekulargewichte mit der Zunahme der Konzentration der Lsg. abnehmen. Das gilt sowohl für die Borsäure, die ein normales Verhalten hat, als für die anderen Verbb., die in wss. Lsg. Elektrolyte sind und demnach zu groſse molekulare Erhöhungen geben. Die Thatsache geht auch aus BECKMANN'S Verss. hervor, indes weniger deutlich wegen des unregelmäſsigen Verlaufes der aus verschiedenen Konzentrationen abgeleiteten Molekulargewichte. (Gz. **23**. I. 263—77. 31/3. Bologna.) SACHSSE.

E. H. Loomis, *Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen.* Zwei in einander gesteckte dünnwandige Reagiercylinder, die am oberen Ende durch einen Gummischlauch verbunden sind, und deren Abstand etwa 1 mm beträgt, bilden Gefriergefäſs und Luftmantel; das innere Rohr hat eine Weite von 3 cm, eine Länge von 28 cm und ist mit eingezogenem Boden versehen,

um die Bildung von kompakten Eisstücken daselbst zu verhüten. Durch einen Kork gehen, wie gewöhnlich, Rührer und Thermometer; der Ring des ersteren ist aufsen mit einem Streifchen Federsehne so umbunden, dafs das Ende seines Saumes die Gefäfswandungen leicht berührt, wodurch daselbst die Bildung einer kompakten Eisschicht verhindert wird. Eine elektromagnetische Vorrichtung klopft während der Beobachtung am Thermometer, um die Trägheit des Quecksilbers möglichst zu vermindern.

Bei der Ausführung der Messung wird das Gefriergefäfs mit ca. 70 ccm der Fl. beschickt und letztere zunächst durch Eintauchen in Bad I (Eis und W.) auf 0° gebracht; hierauf wird durch Eintauchen in Bad II (Kältemischung von —10°) das Gefrieren eingeleitet und das gebildete Eis durch nochmaliges Eintauchen in Bad I fast völlig zum Verschwinden gebracht. Durch erneute Anwendung von Bad II wird nach einer Unterkühlung um 0,1—0,2° erneutes Gefrieren eingeleitet u. schliefslich nach raschem Eintauchen in Bad III, dessen Temperatur 0,3° unter dem zu bestimmenden Gefrierpunkte liegt, die Einstellung des Thermometers abgelesen. Das Verf. wird öfters wiederholt, wobei die Ablesungen auf 0,001° übereinstimmend ausfallen. Die Fehler, welche durch die Konzentrationsänderung der Lg. infolge der Eisausscheidung bedingt werden, hält Vf. bei diesem Verfahren für verschwindend. (Eine nähere Begründung dieser Annahme, welche die nach meinen Erfahrungen gefährlichste Fehlerquelle betrifft, fehlt leider. D. Ref.)

Untersucht wurden Lgg. von Kochsalz, Bittersalz, A., Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zucker, Harnstoff; die angewandten Konzentrationen liegen zwischen 0,01 und 0,2 normal. (B. **26**. 797—801. 10/4. Physik. Inst. Strafsburg.) NERNST.

J. W. Brühl, *Die Spektrochemie des Stickstoffs.* (Vorl. Mitteilung.) Die Atomrefraktion des Stickstoffs beträgt für die Na-Linie berechnet aus der Lichtbrechung des freien Gases 2,21, aus der des Ammoniaks 2,50, aus der des Stickstoffoxyduls 2,77. In Kohlenstoffverbb. scheint die Ggw. der Gruppe C=N oder C≡N die Refraktion zu vergröfsern. Abnorm verhält sich Cyanwasserstoff, der ganz anders als Cyangas konstituiert sein dürfte; näheres behält sich Vf. für eingehendere Mitteilungen vor. (B. **26**. 806—9. 10/4. Heidelberg.) NERNST.

K. Tsuruta, *Notiz über die Verdampfungswärme flüssigen Chlorwasserstoffs.* Aus den Angaben von ANSDELL über das Volum des gesättigten Dampfes beim Verflüssigungspunkte und das Volum des flüssigen Chlorwasserstoffs berechnet der Vf. nach der Formel von CLAUSIUS die Verdampfungswärme des Chlorwasserstoffs. Dieselbe beträgt:

Temperatur	4	9,25	13,8	18,1	22	26,75°
Verdampfungswärme	61,02	64,99	65,77	65,33	63,51	60,02 cal.
Druck	29,8	33,9	37,75	41,8	45,75	51 Atm.
Temperatur	33,4	39,4	44,8	48	49,4	50,56°
Verdampfungswärme	53,17	45,18	35,79	30,08	23,49	— cal.
Druck	58,85	66,95	75,2	80,8	84,75	85,33 Atm.

Der kritische Punkt ist 51,25°. (PMg. [5.] **35**. 435—38. Rigakushi. Japan.) BODL.

Anorganische Chemie.

Dewar, *Magnetische Eigenschaften von flüssigem Sauerstoff.* Für seine Vers. stellte sich der Vf. 50 Kilo flüssiges Äthylen dar. Die Darst. des flüssigen Sauerstoffs erfolgte nach den bei der Darst. künstlichen Eises üblichen Methoden unter Anwendung von flüssigem Methylen und Stickoxydul. Der flüssige Sauerstoff ist eine klare, durchsichtige, schwach bläuliche Fl., die bei —180° sd. Die Verdampfungs-

wärme beträgt 80 Calorien. Die DD. des Sauerstoffs ist bei —182° normal. Die Fl. leidet die Elektrizität nicht. Sie hat Absorptionsstreifen bei A und B, und diese Streifen des Sonnenspektrums rühren vom Sauerstoff der Luft her. Aufserdem hat flüssiger wie gasförmiger Sauerstoff 5 Absorptionsbanden im Orange, Gelb, Grün und Blau. Die Übereinstimmung der optischen Eigenschaften flüssigen und gasförmigen Sauerstoffs ist um so mehr auffallend, als keine Sauerstoffverb. die Absorptionsstreifen des Sauerstoffs giebt. — Läfst man den flüssigen Sauerstoff schnell im Vakuum verdunsten, so erhält man bei gewöhnlichem Druck flüssige Luft. Trotzdem Stickstoff bei niederer Temperatur flüssig wird als Sauerstoff, findet keine Trennung der beiden Gase durch Abkühlung von Luft statt. Beim Verdampfen der flüssigen Luft aber verdampft Stickstoff eher als Sauerstoff.

Flüssiger Sauerstoff ist stark magnetisch. Sein magnetisches Moment ist 1, wenn das des Eisens 1000 ist. Aus einer mit flüss. Sauerstoff befeuchteten Baumwolle saugt ein starker Magnet die Fl. aus. Auch flüssige Luft wird durch den Magnet angezogen, und es findet dabei keine Trennung des flüssigen Sauerstoffs vom Stickstoff statt. — Was den Einfluſs niederer Temperaturen auf chemische Rkk. betrifft, so ergab sich, daſs eine in flüssigem Sauerstoff befindliche photographische Platte lichtempfindlich ist, daſs also nicht alle Rkk. bei niederer Temperatur aufhören. Dagegen verändern sich Phosphor, Kalium und Natrium auf flüssigem Sauerstoff nicht. Mit Blut, Milch, Fleisch und ähnlichen Stoffen gefüllte und zugeschmolzene Röhren wurden eine Stunde lang einer Temperatur von —182° ausgesetzt und darauf mehrere Tage bei Bluttemperatur stehen gelassen. Der Inhalt aller Röhren war in Fäulnis übergegangen, die Keime waren also durch die Temperaturerniedrigung nicht getötet worden. Auch Samen widerstanden so starker Temperaturerniedrigung. — Als Bestätigung der Kurven von KELVIN und TAIT ergab sich, daſs der Thermostrom eines Kupferplatinpaares bei —100°, der eines Kupferpalladiumpaares bei —170° sich umkehrt. (Royal Institution of Great Britain. (10/6.* 92.]; ChN. **67**. 210—11. 5/5.) BODL.

W. A. Shenstone und **C. R. Beck**, *Darstellung eines von den niederen Oxyden des Phosphors freien Phosphorsäureanhydrids.* Jedes Phosphorpentoxyd des Handels enthält niedere Oxyde des Phosphors, was daraus hervorgeht, daſs es eine 10%ige Silbernitratlsg. bei der Gewinnung leicht reduziert, daſs es auch Quecksilberchloridlsg. beim Kochen reduziert, und daſs beim Eindampfen einer wss. Lsg. des Anhydrids und mäſsigem Erwärmen der Geruch des Phosphorwasserstoffs deutlich auftritt, und die geglühte Substanz zuweilen ähnlich, aber schwächer wie geglühte phosphorige Säure aufleuchtet. Zur Darst. eines reinen Phosphorsäureanhydrids leitet man die Dämpfe desselben in einem Sauerstoffstrom über erhitzten Platinschwamm. THRELFALL (S. 293), der ein ähnliches Verf. einschlägt, wendet Platinasbest an; dabei wird aber der Asbest durch das Anhydrid angegriffen und das Platin zum Teil in die schmelzende, dabei entstehende Verb. eingeschlossen und unwirksam gemacht. Das Anhydrid läſst man aus einem in eine Glasröhre eingeschobenen Schiffchen sublimieren, weil bei direkter Berührung des erhitzten Anhydrids mit dem Glase letzteres angegriffen werden würde. (JCh. **63**. 475 — 78. April. Bristol. Clifton College.) BODLÄNDER.

H. N. Warren, *Die Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff.* In eine dicke mit eingeschmolzenen Platinelektroden versehene Glasröhre wurde ein Kubikzentimeter angesäuertes W. gegeben, die Röhre zugeschmolzen, in W. getaucht und ein Strom von 6 Volts hindurchgeschickt. Nach 25 Minuten trat heftige Explosion unter Flammenerscheinung und Zertrümmerung der Röhre ein. Der Vf. berechnet den Druck in der Röhre zu 180 Atmosphären und glaubt, aus seinem Vers. den Schluſs ziehen zu dürfen, daſs der Druck allein die Verb. von Wasserstoff mit Sauerstoff hervorrufe. Der Vf. giebt selbst an, daſs in Verss., in welchen das Rohr nicht durch

W. gekühlt war, sehr starke Erhitzung durch die Elektrolyse eingetreten war. (Ch. N. **67**. 195. 28/4. Liverpool.) BODLÄNDER.

H. Traube, *Über die Krystallform einiger Lithiumsalze.* 1. *Kaliumlithiumsulfat* ($KLiSO_4$). Angaben von G. WULFF, dafs Zirkularpolarisation und trapezoedrische Tetartoedrie Krystallen dieser Verb. eigen seien, veranlafste den Vf., sie auf ihr pyroelektrisches Verhalten zu untersuchen. Diese Verss. bestätigten die WULFF'schen Angaben nicht, da die Krystalle an beiden Enden eine elektrische Erregung desselben Vorzeichens äufserten. Die Krystalle bestehen aus hexagonaler Pyramide, Säule u. Endfläche und sind vorwiegend prismatisch entwickelt, wenn sie aus einer im Molekularverhältnis von 1 : 1 der Sulfate hergestellten Mutterlauge krystallisierten, pyramidal dagegen, wenn sie aus einer durch Li-dicarbonat gesättigten $KHSO_4$-Lsg. gezüchtet wurden. Die verschiedene Verteilung von Schwefel und Mennige in der Zone von der Pyramide nach der Basis hin führte übrigens zur Erkenntnis einer sonst im Krystallhabitus sich nicht äufsernden Zwillingsverwachsung hemimorph-hemiëdrischer Individuen nach der Basis. — 2. *Natriumlithiumsulfat*, ($NaLiSO_4$), schon von SCACCHI näher untersucht u. nach diesem hexagonal-rhomboedrisch. Dieser fand, dafs abwechselnde Flächen des Prismas grofs und glänzend, die anderen schmal und uneben seien, und dafs da, wo die Krystalle nur von Prisma u. Rhomboeder begrenzt seien, die letzteren auf die glänzenden Prismenflächen aufgesetzt erschienen; an anderen Krystallen sind nur die Flächen des Gegenrhomboeders entwickelt; waren an einem Krystall beide vorhanden, so waren sie getrennt an beiden Enden je für sich entwickelt. Vf. untersuchte seinerseits die Krystalle, die er durch langsames Verdunsten aus Lsg. 1 : 1 Sulfat (Molekularverhältnis) erhalten hatten, und fand, dafs nach dem Bestäubungsverfahren die Krystalle des ersten Anschusses genau dasselbe Bild darböten, wie das Kaliumsalz, sie stellen, wie dieses, Zwillinge dar, die stets mit dem analogen Pol verwachsen sind. Scheinbare Zwillinge nach SCACCHI sind dagegen einfache Krystalle, es sind jene an beiden Enden mit vorherrschendem Hauptrhomboeder ausgebildeten. 3. *Lithiumsulfat*, ($LiSO_4 + H_2O$), nach SCACCHI monoklin-hemiëdrisch, hemimorph mit den Axenelementen: $a : b : c = 1{,}6102 : 1 : 1{,}692$, $\beta = 92° 29{,}5'$. Durch Verdunsten aus der Lsg. erhielt der Vf. Krystalle, die begrenzt waren von zwei verschiedenen Prismen (110, 210) der Basis, den Domen (101. 103) und der Pyramide (123). Die Krystalle sind als rechte und linke entwickelt, und es trat, wie auch SCACCHI angiebt, der analoge Pol stets da auf, wo das Prisma (210) der nach der Makroaxe in die Länge gezogenen Krystalle erschien. (MJa. 1892. II. 58—67.) SAUER.

C. Lenormand, *Eisenchlorobromid.* Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Brom nur sehr langsam auf wasserfreies Eisenchlorür. Operiert man im geschlossenen Rohre bei 100°, so erhält man eine rote Fl., wenn man auf 2 Mol. $FeCl_2$ 1 Atom Br anwendet, ohne dafs Krystalle auftreten. Wendet man dagegen überschüssiges Brom an, so verwandelt sich nach mehreren Tagen das ganze Eisenchlorür in ein flüchtiges, krystallisiertes Produkt, das von dem überschüssigen Brom nicht aufgelöst wird und von diesem durch einen trocknen CO_2-Strom befreit werden kann. Die Zus. dieser Verb. ist Fe_2Cl_5Br. Die Krystalle sind dunkelbraunrot, im reflektierten Lichte grün und ganz undurchsichtig. Sie sind zerfliefslich und in W. ll., ebenso in A. u. Ä. Durch Wärme wird das Chlorobromid zers., verliert Brom und läfst Eisenchlorür zurück. Trotzdem läfst es sich leicht sublimieren, wenn man es im geschlossenen Rohre mit etwas überschüssigem Brom erhitzt.

Gieſst man Brom in eine ganz neutrale Lsg. von Eisenchlorür, so verschwindet es rasch unter starker Erhitzung der Fl. Läfst man diese Lsg. acht Tage lang stehen und entfernt dann das überschüssige Brom, indem man die Fl. unter eine Glocke über konz. Natronlauge stellt, so hat man dann eine Flüssigkeit, die Fe_2Cl_5Br ent-

hält. Die Fl. hält sich indes nicht lange und verliert bald Brom. (Cr. **116**. 820 bis 823. [17/4.*].) SACHSSE.

Georges Lemoine, *Untersuchung der Lösungen von Ferrichlorid und Ferrioxalat.* Aus den Wärmeerscheinungen, die beim Verdünnen von Eisenchloridlsgg. auftreten, schliefst Vf., dafs eine Zers. in Chlorwasserstoff und l. Eisenoxyd eintritt. Die Erscheinung ist beim Eisenchlorid viel stärker als bei anderen Ferrisalzen, denn beim Verdünnen von Eisensulfatlsgg. erhält man nur sehr geringe Wärmeentwicklung. Die Farbenänderung beim Verdünnen der Eisenchloridlsg., die man am Kolorimeter beobachten kann, sprechen ebenfalls für Veränderung der Lsg. Bei dem Verdünnen einer Lsg. von Ferrioxalat erfolgt nur eine geringe Wärmeentwicklung. Die Bildung des Ferrioxalats aus Ferrioxyd und Oxalsäure entwickelt 5,8 Cal. Aus der Entw. von Wärme bei Zusatz von HCl zu Ferrioxalat oder von Oxalsäure zu Ferrichlorid mufs man schliefsen, dafs die Oxalsäure die Salzsäure zum gröfsten Teile aus dem Ferrichlorid austreibt. (Cr. **116**. 880—82. [24/4.*].) SACHSSE.

Eduard Donath, *Beiträge zur Kenntnis des Kobalts.* Die blauen Ndd., welche durch Kali- oder Natronlauge in Lsgg. von Kobaltsalzen entstehen, sind in sehr konz. Laugen in der Wärme teilweise l. zu einer tiefblauen Fl. In derselben nahmen frühere Forscher, CLEMENS WINKLER (Jpr. **91**. 213 und 251), SCHWARZENBERG (A. **97**. 212), PEBAL (A. **100**. 262), das Vorhandensein einer höheren Oxydationsstufe, einer „Kobaltsäure" an. Eine Lsg. von „kobaltsaurem Kali" erhielt später WINKLER auch durch Auskochen von Kobaltschwamm mit konz. Kalilauge (Jpr. **91**. 351) und wollte durch Reduktion mit SO_2 gefunden haben, dafs darin Kobalt als CoO_3 enthalten sei. Vf. hat sich nun mit diesem Gegenstand beschäftigt u. findet, dafs diese blaue Lsg. nichts weiter ist, als eine Lsg. von CoO in Kalilauge. Er fand, dafs der auf gewöhnlichem Wege hergestellte Kobaltschwamm stets oxydulhaltig ist, u. dafs die analytische Methode WINKLER's nicht einwandfrei ist, da auch durch Kalilauge allein stets geringe Mengen von SO_2 zu H_2SO_4 oxydiert werden. Wird dagegen die aus reinen, von Stickstoffoxyden freien Materialien bereitete alkal. Kobaltlsg. in KJ-haltige reine Salzs. getröpfelt, so fand keine Spur von Jodausscheidung statt, und war daher in der Lsg. keine höhere Oxydationsstufe des Co vorhanden. Diese alkal. Lsgg. von CoO oxydieren sich an der Luft unter Absorption von Sauerstoff, wie Vf. besonders feststellte, und scheiden schwarze Blättchen, anscheinend von der Zus. Co_2O_3 ab. (MCh. **14**. 93—108. 3/2. Chem.-techn. Lab. Brünn.) MUHLERT.

A. Oberbeck, *Verhalten des festen kolloidalen Silbers gegen den elektrischen Strom.* Gegenüber BARUS und SCHNEIDER (S. 513) hält Vf. daran fest, dafs festes kolloidales Silber eine eigene Leitfähigkeit besitze (vergl. die älteren Arbeiten des Vfs. **92**. II. 152 und 1065, nicht **90**, wie S. 513 versehentlich angegeben), und dafs die von ihm untersuchten Silberspiegel dem Aussehen nach vollkommen kohärent waren. (W. 745—48. [28/2.] Greifswald.) NERNST.

Organische Chemie.

A. G. Earp, *Über den Einfluſs des Ersatzes von Sauerstoff durch Schwefel auf die Siede- und Schmelzpunkte von Verbindungen.* CARNELLEY hat darauf hingewiesen, dafs der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel den Siedepunkt erhöht. Aus den von CARNELLEY zusammengetragenen Daten leitet die Verfasserin folgende Folgerungen ab. Der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel erhöht K. immer, ausgenommen, wenn der Sauerstoff der *Hydroxylgruppe* durch Schwefel ersetzt wird. Die Siedepunktserhöhung ist um so gröfser, je geringer das Molekulargewicht ist. Bei den Hydroxylverbindungen bildet nur α-Naphtol eine Ausnahme, da dessen K. 278—280° niedriger als K. der Verbindung $C_{10}H_7.SH$, 285° ist. Die Abnormität wird

durch das ausnahmsweise Verhalten der Hydroxylgruppe, nicht der Sulfhydrylgruppe verursacht, da in anderen Beziehungen sich die letztere normal verhält, während die Hydroxylgruppe immer Abweichungen bewirkt. So erhöht ein Ersatz des Wasserstoffs der SH-Gruppe durch ein Alkyl den K., entsprechend der allgemeinen Regel, daſs K. mit dem Molekulargewicht steigt. Dagegen wird K. von Hydroxylverbb. beträchtlich erniedrigt, wenn der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt wird. Auch die *Symmetrie* des Moleküls hat Einfluſs auf K., indem unsymmetrische Moleküle höher sieden als symmetrische unter gleichen Bedingungen. Beim Übergang von H_2S zu $CH_3.SH$ wirkt die Vergröſserung des Molekulargewichtes erhöhend, und der Verlust der Symmetrie gleichfalls, der Erfolg ist eine starke Erhöhung des K. von —61° auf +21°. Beim Übergang vom $CH_3.SH$ zum $(CH_3)_2S$ wirkt die Herbeiführung der Symmetrie erniedrigend, die Erhöhung des Molekulargewichts erhöhend, und nur die Differenz beider Wirkungen kommt in der geringen Erhöhung des K. von 21 auf 41° zum Ausdruck. Andererseits ist beim Übergang vom W. zum Methylalkohol die Differenz vom K. 100° gegen 67° gering, weil der Verlust der Symmetrie erhöhend und der Erniedrigung durch den Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Methyl entgegen wirkt. Beim Übergang vom Methylalkohol zum Methyläther wirken Ersatz des Hydroxylwasserstoffs u. Bildung eines symmetrischen Moleküls zusammen zu einer starken Erniedrigung des K. von 67° auf —23°. (PMg. [5.] **35**. 458—62. Mai.)
BODLÄNDER.

W. R. Orndorff und **S. W. Young**, *Die Kondensationsprodukte von Aceton mit konzentrierter Schwefelsäure.* Es ist von BIELEFELDT angegeben worden, daſs nur käufliches Aceton, nicht aber das reinste Produkt sich mit konz. H_2SO_4 zu Mesitylen kondensiert. Die Vff. fanden aber, daſs auch reinstes Aceton durch H_2SO_4 zur Kondensation gebracht wird. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man zu 180 ccm Aceton tropfenweise unter Schütteln 300 g konz. H_2SO_4 flieſsen, dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen läſst und im Dampfstrom destilliert. Es wurden dabei 11,5% der theoretischen Ausbeute an reinem *Mesitylen* erhalten. Auſserdem bildet sich eine geringe Menge *Isodurol*, ein unsymmetrisches Tetramethylbenzol, welches durch K. 195—197° und F. des Dibrom- und des Dinitroderivates, 198°, resp. 157°, identifiziert wurde. Ferner entsteht bei der Kondensation eine bei 185—187° sd. Verb. der Zus. $C_{14}H_{22}O$, eine bei 280—282° sd. Verb. der analytisch u. kryoskopisch ermittelten Zus. $(C_3H_4)_6$, *Propan*, SO_2, Essigsäure, Mesityloxyd, Phoron und S-Verbb. von merkaptanartigem Geruche. Es wurde bei Gelegenheit der Unterss. des Propans beobachtet, daſs reines *Propan* bei längerer Berührung mit rauchender H_2SO_4 fast vollständig absorbiert wird. Die Vff. glauben, daſs die Kondensation des Acetons zu stande kommt, indem zuerst das saure Sulfat des Isopropylalkohols gebildet wird, welches in Allylen und H_2SO_4 zerfällt. Das Mesitylen entsteht durch Polymerisation aus Allylen. Daſs das saure Sulfat des Isopropylalkohols als erstes Reaktionsprodukt entsteht, folgern die Vff. daraus, daſs das mit H_2SO_4 versetzte Aceton beim Stehen dick und ölig wird und den Geruch des Acetons verliert. Verdünnt man aber mit Wasser, so tritt wieder Aceton auf, in welches der durch W. freigemachte Isopropenylalkohol sich sofort umlagert. (AmCh. **15**. 249—76. April. Cornell Univ.)
BODLÄNDER.

A. Berg, *Chloramine.* Vf. veröffentlicht seine noch nicht ganz abgeschlossenen Resultate mit Rücksicht auf die ähnlichen Arbeiten von SELIWANOW (S. 306. 698). *Methylchloramin* entsteht durch Einw. von Natriumhypochlorit auf Methylaminchlorhydrat und bildet eine farblose, flüchtige, auſserordentlich reizend wirkende Fl. *Dimethylchloramin* wird in derselben Weise erhalten und ist eine fast farblose, stechend riechende Fl., K. 46°, D_0. 0,986. Cyankalium wirkt kräftig darauf u. bildet *Dimethylcyanamid*, eine in W. l. Fl., die bei 163,5° sd. Als Nebenprodukt findet

man noch Tetramethylharnstoff, der sich durch Hydratation eines Tetramethylguanidins gebildet hat, das seinerseits durch Einw. von Dimethylcyanamid auf regeneriertes Dimethylaminchlorhydrat entstanden ist. Mit den Äthylaminen erhält man auf dieselbe Weise *Äthylchloramin* und *Diäthylchloramin*, deren Eigenschaften denen der Methylchloramine ähnlich sind. Eine eigentümliche Rk. geben die Chloramine, namentlich die in W. l. ersten Glieder der Reihe, mit Jodkalium, indem sie damit Jod austauschen. Vermischt man eine wss. Lsg. von Methylchloramin mit einer wss. KJ-Lsg., so erhält man einen kastanienbraunen Nd., der wenig beständig ist und Methyljodamin zu sein scheint. SELIWANOW betrachtet die chlorierten Derivate der Amide und Amine als Amide der unterchlorigen Säure, eine Auffassung, der Vf. bezüglich der chlorierten Amine wenigstens nicht beitreten kann. (Cr. **116**. 887—89. [24/4.].) SACHSSE.

O. Severini, *Pyrazolverbindungen*. Die Pyrazolderivate haben Eigenschaften, durch die sie sich einerseits den Pyrrolderivaten, andererseits dem Pyridin nähern. Auf Veranlassung von BALBIANO hat Vf. die Einw. von alkal. Hypochloriten auf 1-Phenylpyrazol untersucht. Man erhält dabei *1-Phenylchloropyrazol*, $C_9H_7N_2Cl$, das aus A. in seidenglänzenden Nadeln krystallisiert, die sehr leicht sublimieren und bei 75—75,5° schm. Es ist unl. in W., l. in A. und Ä. Das durch das Cl substituierte H-Atom ist wahrscheinlich dasjenige, das sich in Stellung 4 befindet, und zwar 1. weil dieses Atom das reaktionsfähigste des Kerns ist, und 2. weil bei Einw. von alkal. Hypochloriten auf 1-Phenyl-4-brompyrazol keine Rk. eintritt, und man nur diese Verbb. wieder erhält. (Gz. **23**. I. 284—86. 31/3. Rom.) SACHSSE.

G. de Chalmot, *Pentosane in Pflanzen*. Zur Bestimmung der unl. Pentosane (Cellulosepentosane) erhitzt man 10 g Substanz mit 200 ccm 1,25%iger HCl, kocht den unl. Rückstand mit W., filtriert, trocknet, destilliert mit 100 ccm 12%iger HCl und bestimmt das Furfurol in Form des Hydrazons. Zur Bestimmung der l. Pentosane wird nach den (S. 469) gegebenen Vorschriften verfahren. Da alle untersuchten Samen l. Methylpentosane enthielten, die bei der Dest. Methylfurfurol liefern, wurde zur *Bestimmung von Furfurol und Methylfurfurol neben einander* ein besonderes Verf. eingeschlagen. Das bei der Rk. von Furfurol, Anilin und Essigsäure entstehende Acetat des Furfuranilins ist rot und wird im Licht leicht zersetzt. Die Salze der Mineralsäuren sind ebenfalls rot. Das Acetat des Methylfurfuranilins ist gelb und lichtbeständig; die mineralsauren Salze sind rot. Man stellt durch Zusatz von Essigsäure und Anilin zum Destillat eine Lsg. der Acetate her, in der nur das Furfurol starke Trübung liefert und daraus kolorimetrisch bestimmt wird; dann läfst man einige Tage im Lichte stehen, bis die rote Farbe verschwunden ist, und giebt einen Tropfen HCl hinzu; das Methylfurfurol wird aus der jetzt auftretenden Rotfärbung des salzsauren Methylfurfuranilins bestimmt. — Neuere Verss. ergaben, dafs der höchstmögliche Betrag von Furfurol, welches aus Hexosen entstehen kann, 0,2% ist.

Keimungsversuche mit Erbsen und Mais ergaben, dafs die Pentosane in den Samen abnehmen und in Stengeln und Wurzeln auftreten. Die Gesamtmenge der Pentosane nimmt während der Keimung zu. Als die Keimung statt in Humus in Asbest vorgenommen wurde, trat keine Vermehrung der Pentosane ein, und es ist deshalb möglich, dafs bei der Keimung in Humus die in diesem enthaltenen Pentosane in die Pflanze übergehen. In den Samen von Tropaeolum majus sind sehr viele Pentosane — 12% der Trockensubstanz — enthalten; bei ihnen nimmt die Menge der Pentosane während der Keimung erheblich ab, indem das Pflänzchen nur die Hälfte der Pentosanmenge enthielt, die im Samen vorhanden war. (AmCh. **15**. 276—85. April. Richmond Va.) BODLÄNDER.

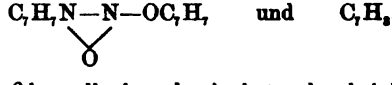
Rudolf Lindner, *Über die beiden isomeren Benzylderivate des Nitroso-β-benzyl-*

hydroxylamins. Der durch Einw. von Benzylchlorid auf das Natriumsalz des Nitroso-β-benzylhydroxylamins entstehende Benzylester müfste mit dem Nitrosamin des α-Dibenzylhydroxylamins identisch sein:

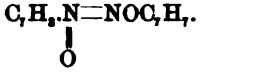
$$C_7H_7N(NO)ONa + C_7H_7Cl = C_7H_7N(NO)OC_7H_7 + NaCl$$
$$C_7H_7NHOC_7H_7 + HNO_2 = C_7H_7N(NO)OC_7H_7 + H_2O.$$

In Wirklichkeit ist der bei der ersteren Rk. entstehende Körper mit dem aus Dibenzylhydroxylamin erhaltenen isomer; jener bildet Blättchen vom F. 58—59°, dieser Nadeln vom F. 73—74°. Beide geben die Nitrosoreaktion. Neben den Blättchen entstehen bei der Benzylierung des Nitroso-β-benzylhydroxylamins auch die Nadeln in geringer Menge, und sie bilden vielleicht das Hauptprod. der Rk., werden aber durch das Natriumäthylat in ein Öl übergeführt. Eine Umwandlung eines der beiden isomeren Körper in den anderen herbeizuführen, gelang nicht. Durch Einleiten von HCl in die äther. Lsg. der Nadeln werden dieselben leicht unter Bildung von salzsaurem a-Dibenzylhydroxylamin zersetzt. Dagegen sind die Blättchen gegen HCl beständig und werden erst durch Erhitzen mit konz. HCl auf 120—130° unter Bildung von Benzylchlorid, Stickoxyden und β-Benzylhydroxylamin gespalten. Es ist also in den Blättchen eine Benzylgruppe an ein Stickstoffatom gebunden, welches seinerseits mit Sauerstoff in Verb. steht, eine zweite Benzylgruppe ist an Sauerstoff gebunden, und ein Stickstoffatom ist in einer solchen Bindung vorhanden, dafs es als salpetrige Säure oder als Stickoxyd abgespalten werden kann.

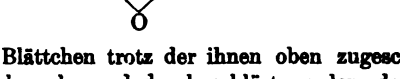
Bei der *Reduktion* werden die Nadeln durch Zinnchlorür zu α-Dibenzylhydroxylamin und Hydroxylamin oder NH_3 verwandelt, durch HJ und Phosphor in Benzylamin, Stickoxyd und wahrscheinlich auch in Benzyljodür; die Blättchen werden durch Zinnchlorür nur wenig angegriffen, durch HJ und Phosphor aber in der nämlichen Weise zersetzt wie die Nadeln. — Es ergiebt sich hieraus, dafs die Nadeln als Nitrosamin des α-Dibenzylhydroxylamins aufgefafst werden müssen. Die Beständigkeit der Blättchen gegen Reduktionsmittel spricht gegen ihre Auffassung als Nitrosamin; den Rkk. des Körpers entsprechen die Formeln:



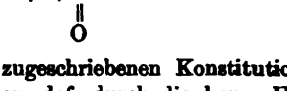
und



Das Nitroso-β-benzylhydroxylamin hat wahrscheinlich die Formel $C_7H_7N(NO)OH$, da ja aus ihm das Nitroso-α-dibenzylhydroxylamin in kleiner Menge erhalten werden konnte. Bei der Bildung des isomeren Körpers lagert sich vielleicht das Nitroso-β-benzylhydroxylamin zum Teil in die Körper:



oder



um. Dafs die Blättchen trotz der ihnen oben zugeschriebenen Konstitution die Nitrosoreaktion geben, kann dadurch erklärt werden, dafs durch die konz. H_2SO_4 eine Benzylgruppe abgespalten und das Nitroso-β-benzylhydroxylamin regeneriert wird. (A. **275**. 133—44. 20/4. Leipzig. 22/3.) BODLÄNDER.

Eugen Lellmann und **Alfons Görtz**, *Über die Affinitätsgröfsen der Basen* (3. Abhandlung). Anschliefsend an die früheren Versuche (**89**. II. 866; **91**. I. 525; II. 465) wendeten Vff. die Methode von LELLMANN zur Ermittelung der Affinitätsgröfsen der Basen auf weitere Substanzen und verschiedene Konzentrationen an. — Resultate: 1. *Anilinsalz*, in schwächeren und stärkeren Konzentrationen als bisher untersucht, zeigte eine befriedigende Übereinstimmung der Konstanten, u. ergab sich als Mittel der $\varkappa$-Werte 67,5. Wie schon früher bemerkt, können die $\varkappa$-Werte der frisch bereiteten Lsgg. zu hoch oder zu niedrig ausfallen, nähern sich dann aber

dem Mittelwerte, und läßt sich annehmen, daß der Gleichgewichtszustand zwischen den vier in Lsg. befindlichen Körpern stets sogleich eintritt, und daß eine Veränderung durch äußere, noch nicht erforschte Einflüsse auf ihre Lagg. bewirkt wird. Solche Veränderungen könnten sein: Bildung von Molekularaggregaten, Verschiebung der Atomabstände, Bindungswechsel. Das sehr Labile in Anilinmolekül läßt sich vielleicht auf die drei inneren Bindungen des aromatischen Kernes zurückführen.

Von den untersuchten Homologen des Anilins zeigen m- u. p-Xylidin ähnliche Schwankungen wie Anilin, während o-Xylidin und Pseudocumidin hierzu weniger Neigung haben. Mittelwerte für $\varkappa$ aus den in Tabellen zusammengestellten Beobachtungen: m-Xylidin = 106,7; p-Xylidin = 72,79; o-Xylidin = 96,64; Pseudocumidin = 117,6; o-Toluidin = 51,63; Hexahydrochinolin = 59,76; Dekahydrochinolin = 618,7?; ac-Tetrahydro-β-naphtylamin = 110,5; m-Chloranilin = 20,85; Chlortoluidin ($NH_2 : Cl : CH_3 = 1 : 2 : 4$) = 18,53; Chlortoluidin ($NH_2 : CH_3 : Cl = 1 : 2 : 4$) = 32,26; Chlortoluidin ($NH_2 : Cl : CH_3 = 1 : 3 : 4$) = 38,54; o-Bromanilin = 12,91; m-Bromanilin = 24,87; p-Bromanilin = 31,34; Bromtoluidin ($NH_2 : CH_3 : Br = 1 : 2 : 4$) = 28,48; Bromtoluidin ($NH_2 : Br : CH_3 = 1 : 2 : 4$) = 17,06; Amidoessigsäure = 17,56; m-Amidobenzoësäure = 21,04; Picolinsäure = 9,75; Cytisin = $C_{11}H_{14}N_2O$ = 792,9; Thiohydantoïn = 10,58; Dimethylthiazol = 26,17; μ-Imidomethenäthendisulfid (Rhodanäthylsulfin) 263,7.

In einer beigegebenen Tabelle sind die $\varkappa$-Werte aller bis jetzt untersuchten Basen verzeichnet.

Ordnet man die Basen nach steigenden Affinitäten, so ergiebt sich folgende Reihe: Thiohydantoin, Glykokoll, m-Chloranilin, Dimethylthiazol, p-Chloranilin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Chinolin, o-Toluidin, Anilin, Pyridin, Dimethylanilin, p-Toluidin, Chinaldin, p-Amidophenol.

Abweichend von dieser Reihe ist die WALKER'sche, welche sich auf die auf elektrolytischem Wege bei den Chlorhydraten erhaltenen Resultate gründet. Diese elektrischen Versuche bedürfen einer weiteren Ausdehnung, um feststellen zu können, inwieweit sich diese physikalische Methode zur Ermittlung der Affinitätsgröße eignet. (A. **274**. 121—41. 21/3. [11/1.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis, 3. *Die Thionylamine der aromatischen Reihe.* Die Thionylamine entstehen fast immer in glatter Rk. durch Übergießen des salzsauren Salzes des betreffenden Amins mit Bzl., Zusatz von 1 Mol. Thionylchlorid u. Kochen (Rückflußkühler), bis keine Salzsäure mehr entweicht, und klare Lsg. eingetreten ist.

A. *Thionylanilin und dessen Homologe.* a. *Thionylanilin*, $C_6H_5N:SO$ (K. 200°, gelbe Fl. von aromatischem, stechendem Geruch, D^{15}. 1,2360. S. **91**. I. 750) giebt in PAe. mit trockenem Chlor Trichloranilin (F. 78°) u. Thionylchlorid:

$$C_6H_5N:SO + 3Cl_2 = C_6H_2Cl_3.NH_2.HCl + SOCl_2,$$

ferner in PAe.-Lsg. mit PCl_5 beim Erhitzen Chlorthionylanilin, $C_6H_5NSCl_2$ (anscheinend nur in Lsg. existenzfähig) und $POCl_3$:

$$C_6H_5N:SO + PCl_5 = C_6H_5N:SCl_2 + POCl_3,$$

ferner mit einer alkoh. oder äth. Lsg. von Hydrazobenzol beim gelinden Erwärmen oder längerem Stehen Azobenzol und Schwefel:

$$2C_6H_5NH.NH.C_6H_5 + 2C_6H_5N:SO = 3(C_6H_5)_2N_2 + 2H_2O + 2S.$$

Auf Hydrazobenzol wirkt demnach Thionylanilin oxydierend.

Kondensationen des Thionylanilins mit primären, sekundären und tertiären Aminen (ausgeführt von SCHÖNENBERG).

Mit Anilin und Diphenylamin kondensiert sich Thionylanilin zu blauen, wl. Farbstoffen, mit Monomethylanilin zu einem violetten Farbstoff (vielleicht der Thio-

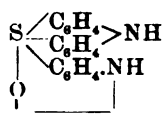
diphenylaminreihe), mit Dimethylanilin zu Thiodimethylanilin und der Leukoverb. eines methylierten und phenylierten Rosanilins.

1. Gleiche Moleküle Thionylanilin u. Anilin geben beim Erhitzen (200°; Rohr: 12 Stunden) einen in A. l. blauen Farbstoff (sehr beständig gegen Alkalien; nicht krystallisierend) in geringer Menge u. als Hauptprod. einen dunkelblauen Farbstoff, $C_{18}H_{19}N_3SO$ oder $C_{18}H_{17}N_3SO$ (dunkelblaues Pulver mit schwachem Kupferglanz auf der Oberfläche, l. in h. Eg.; fast unl. in A., sehr beständig gegen konz. H_2SO_4 und gegen Alkalien). Dieser scheint nach den chemischen Eigenschaften eine den Indulinen ähnliche Verb. zu sein. Nach der ersten Formel ergiebt sich die Bildungsgleichung:

$$2C_6H_5.NH_2 + C_6H_5NSO = C_{18}H_{19}N_3SO.$$

Die zweite Formel $C_{18}H_{17}N_3SO$ würde einer dem Pararosanilin ähnlichen Verb. entsprechen, jedoch spricht das Verhalten des Körpers gegen diese Annahme.

2. 1 Mol. Diphenylamin und 1 Mol. Thionylanilin für sich auf 200° (12 Stdn.) oder unter Zusatz von wasserfreiem Chlorzink (20%) auf 180° erhitzt, liefern einen dunkelblauen Farbstoff, dessen Formel $C_{18}H_{14}N_2SO$ für ein Derivat einer dem Triamidotriphenylcarbinol entsprechenden Schwefelverb. spricht: Derselbe ist mäfsig l. in Chlf., Eg., A., Mineralsäuren; unlöslich in PAe., Ä., Bzl.



3. Gleiche Moleküle von Thionylanilin und Monomethylanilin auf 90° erhitzt u. in kleinen Portionen Al_2Cl_6 (25%) hinzugefügt, reagieren unter SO_2-Entwicklung und Bildung eines blauvioletten Pulvers der Zus. $C_{20}H_{20}N_3SO_2$ (oder $C_{20}H_{19}N_3SO$) (violettrot ll. in Eg., Anilin, färbt Papier rein violett und lichtecht). Der Körper gleicht den Farbstoffen der Methylenblaureihe und wird in relativ guter Ausbeute erhalten.

4. Werden 10 g Thionylanilin (1 Mol.), 17 g Dimethylanilin (2 Mol.) und 10 g wasserfreies, gepulvertes Chlorzink auf 70° erhitzt (ca. ½ Std.), so resultieren *Thiodimethylanilin*, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (F. 125°, schwach gelbe Nadeln aus A.), und ein *Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan* (Leukoverb. eines Phenylmethylvioletts). $C_{29}H_{31}N_3$ (F. 176°, farblose, rhombische Blättchen, l. in k. A., ll. in h. A., Ä., Bzl., verd. Mineralsäuren, Essigsäure). Letztere Verb. giebt meist zerfliefsliche, in W. ll. Salze, ein *Pikrat*, $C_{29}H_{31}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 185° unter Blaufärbung, gelbe Blättchen aus A.) und wird zu einem violetten Farbstoff (salzsaures Tetramethylphenylpararosanilin) (krystallinisch, cantharidenglänzend) oxydiert.

Substituierte Thionylaniline (bearbeitet von Hümme). Thionylchlorid wirkt auf Cl-, Br-, J-, F- oder NO_2-Derivate der aromatischen Amine fast ebenso leicht, wie auf die nicht substituierten Amine. Die resultierenden Verbb. sind meist feste, schön krystallisierende, teils aromatisch riechende (wenn Cl, Br, J, F eingetreten), teils geruchlose (bei NO_2) Verbb., werden durch W. (Erwärmen) unter SO_2-Entw. in die ursprünglichen Amine zurückverwandelt u. vereinigen sich mit den ursprünglichen Aminen und Benzaldehyd zu wohlcharakterisierten Verbb. — Es werden beschrieben: 1. Benzaldehyd-m-chlorphenylthionaminsaures m-Chloranilin, $2C_6H_4ClNH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 108°, weifse Nadeln, wl. in k. A.; ll. in h. A.), aus Thionyl-m-chloranilin, m-Chloranilin und Benzaldehyd in A. — 2. Thionyl-o-monochloranilin, $C_6H_4.Cl^1(N:SO)^2$ (K. 207° bei 46 mm, E. —8°; gelbes Öl), aus o-Monochloranilin u. Thionylchlorid in Bzl. — 3. Thionyl-p-monobromanilin, $C_6H_4.Br^1(N:SO)^4$ (F. 60—61°, glzd., goldgelbe Tafeln, ll. in Bzl., Ä., A., PAe.), aus p-Bromanilin und Thionylchlorid in Bzl., giebt mit p-Bromanilin und Benzaldehyd die Verb. $2C_6H_4Br.NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 122°, weifse Nadeln aus A.). — 4. Thionyl-m-bromanilin, $C_6H_4.Br^1(N:SO)^3$ (F. 32°, gelbe Tafeln aus PAe.), mittels m-Bromanilin u. Thionylchlorid in Bzl., bildet mit m-Bromanilin u. Benzaldehyd die Verb. $2C_6H_4BrNH_2.SO_2.C_6H_5COH$

(F. 101—102°, weiße Nadeln). — 5. Thionyl-o-bromanilin, $C_6H_4Br^1(N:SO)^2$ (F. 3—4°, gelbe Krystalle, resp. gelbbräunliche Fl.), Benzaldehydverb. (F. 93°, Nadeln). — 6. Thionyltribromanilin, $C_6H_2(N:SO)^1Br_3^{2,4,6}$ (F. 74—75°, gelbe Nadeln). — 7. Thionyltetrabromanilin, $C_6HBr_4(N:SO)$ (F. 78°, gelbe Nadeln aus Bzl.). — 8. Thionyl-p-monojodanilin, $C_6H_4.J^1(N:SO)^4$ (F. 54°, gelbbraune Tafeln aus Bzl.), giebt die Benzaldehydverb. $2C_6H_4J.NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 121—122°, weiße Nadeln aus h. A.). — 9. Thionyldijodanilin, $C_6H_3(N:SO)^1J_2^{2,4}$ (F. 74°, gelbe Tafeln), Benzaldehydverb. $2C_6H_3J_2NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 78°, weiße Nadeln). — 10. Thionyl-m-nitranilin (F. 63,5°), giebt die Benzaldehydverb. $2C_6H_4NO_2.NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 90—91°, gelbe, geruchlose Prismen aus h. A.). — 11. Thionyl-p-nitranilin (F. 70°), giebt benzaldehyd-p-nitrophenylthionaminsaures p-Nitranilin, $2C_6H_4NO_2NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 95—96°, gelbe Kryställchen). — 12. Thionyl-o-nitranilin, $C_6H_4(NO_2)^1(N:SO)^2$ (F. 52°, gelbe Prismen aus wenig Bzl., l. in PAe.), giebt die Verb. $2C_6H_4NO_2NH_2.SO_2.C_6H_5COH$ (F. 88°, gelbe Nadeln aus h. A.).

b. Von den *Thionyltoluidinen* sind die p-Verb. (K. 224°, F. 7°, D^{15}. 1,1685, gelbe Fl., bezw. Krystalle) und die o-Verb. (K. 184° bei 100 mm, gelbe Fl.) schon (**91**. I. 72. 750) beschrieben. Das *Thionyl-m-toluidin*, $C_6H_4(CH_3)^1(N:SO)^3$ (K. 220°, gelbe Fl. von aromatischem Geruch, leicht mischbar mit Ä., Bzl., Lg.) ist gegen W. beständiger, als die isomeren Thionyltoluidine.

Kondensation des Thionyl-p-toluidins mit aromatischen Aminen (bearbeitet von Schönenberg). Dieselbe verläuft mit Ausnahme des Anilins ähnlich wie bei Thionylanilin. 1. Thionyl-p-toluidin und Anilin geben bei 200° (Rohr) ein rotbraunes Pulver (unl. in Ä., PAe., Bzl.; wl. in A.; ll. in Mineralsäuren mit rotbrauner Farbe). 2. Thionyltoluidin und Diphenylamin kondensieren sich bei Ggw. von Al_2Cl_6 bei 180° zu einem blauschwarzen, glzd. Pulver, $C_{19}H_{16}N_2SO$ (l. in Eg., Chlf. etc.), welcher Farbstoff jenem mittels Thionylanilin erhaltenen homolog ist. — 3. Aus Thionyltoluidin und Dimethylanilin resultieren unter Zusatz von Chlorzink bei 80° Thiodimethylanilin, eine Leukobase (Tetramethyltolyltriamidotriphenylmethan), $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_4.CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (F. 177°, rhombische Blättchen aus A.) u. ein Gemisch von Methylvioletten. — *Pikrat* der Leukobase, $C_{30}H_{32}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 184°).

Substituierte Thionyltoluidine (bearbeitet von Siebert). Thionylchlorid setzt sich mit Brom oder Nitrotoluidinen so leicht wie mit den Toluidinen um. 1. Thionyl-m-brom-p-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1.Br^3(N:SO)^4$ (F. 47°, gelbbraune Krystalle, ll. in PAe., Bzl., Ä.). — 2. Thionyl-m-brom-o-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(N:SO)^2Br^5$ (F. 50°, gelbbraune Rhomboeder, resp. Prismen aus Lg.). — 3. Thionyl-o-nitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2(N:SO)^4$ (F. 44°, gelbe, resp. gelbbraune Nadeln aus Bzl.). — 4. Thionyl-m-nitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^5(N:SO)^4$ (F. 38—39°, gelbrot, krystallinisch, ll. in Ä., Bzl.; von W. sehr leicht zersetzt).

c. *Thionylxylidine*, $C_6H_3(CH_3)_2N:SO$ (bearbeitet von Junghans). 1. *Asymmetrisches m-Thionylxylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(N:SO)^4$ (K. 238°, hellgelbes Öl, D^{14}. 1,149, ll. in A., Ä., PAe.), aus (gewöhnlichem) asymmetrischem m-Xylidin und Thionylchlorid in Bzl. liefert *benzaldehydxylidinthionameisensaures Xylidin*, $2C_6H_3(CH_3)_2NH_2.SO_2.C_6H_5CHO$ (F. 98°, weiße Prismen aus A.), mittels Benzaldehyd, ferner mittels Anisaldehyd die Verb. $2C_6H_2(CH_3)_2NH_2.SO_2.C_6H_4(OCH_3)CHO$ (F. 111°, weiße Nadeln). — 2. *Asymmetrisches o-Thionylxylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}(N:SO)^4$ (K. 131° bei 20 mm, E. —9°, gelbe Fl. von aromatischem Geruch). — 3. Thionylfluorxylidin, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}F^4(N:SO)$? (K. 142—144° bei 45° mm, gelbes Öl, bräunt sich an der Luft, ll. in PAe. etc.). — 4. *p-Thionylxylidin*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,4}(N:SO)^2$ (K. 119° bei 20 mm, E. —8° zu Nadeln; rötlichgelbe Fl.), giebt mit Benzaldehyd und der freien Base *Benzyliden-p-xylidin*, $C_6H(CH_3)_2N:CHC_6H_5$ (F. 96°, Tafeln aus A.).

d. *Thionylcumidine:* 1. *Thionylpseudocumidin*, $C_6H_2(CH_3)_3N:SO$ (K. 246°, gelbe Fl.; E. —10°; D^{14}. 1,078, ll. in A., Ä., PAe.), aus Pseudocumidin und Thionylchlorid

UNIVERSITY

in Bzl., liefert das *benzaldehydpseudocumylthionaminsaure Pseudocumidin*, $2C_6H_2(CH_3)_3NH_2.SO_2.C_6H_5CHO$ (F. 108°, weifse Prismen aus A.), und mit Zimmtaldehyd die analoge Verb. $2C_6H_2(CH_3)_3NH_2.SO_2.C_9H_7CHO$ (F. 68°, gelbl. Nadeln). — 2. *Thionylcumidin*, $C_6H_4.C_9H_7.N : SO$ (K. 156—158° bei 60 mm, hellgelbes Öl), aus salzsaurem Cumidin und Thionylchlorid in Bzl.).

e. *Thionylmesidin*, $C_6H_2(CH_3)_3N : SO$ (K. 241° unter geringer Zers., D^{14}. 1,121), liefert als Derivate: 1. *Benzaldehydverbindung*, $2C_6H_2(CH_3)_3NH_2.SO_2.C_6H_5CHO$ (F. 88°, weifse Nadeln aus verd. A.). — 2. *Anisaldehydverbindung* (F. 79,5°, weifse Nadeln) — 3. Thionylmononitromesidin, $C_6H(CH_3)_3NO_2(N : SO)$ (F. 77°, hellgelbe Nädelchen aus PAe.). — 4. Thionyldinitromesidin, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(N : SO)$ (F. 127°, dunkelgelbe, glzd. Nädelchen aus PAe. und etwas Bzl.).

B. *Thionylchlorid gegen Amidophenole und Amidobenzoësäuren.* a. *Thionylchlorid und Amidophenole* (bearbeitet von HÄGELE). Die untersuchten Amidophenole (o- u. p-Verb.) ergaben keine Thionylverbb.; dagegen konnten Aldehydverbb. einer Phenolthionaminsäure dargestellt werden. Wird das Hydroxylwasserstoffatom der Amidophenole durch Äthyl oder Methyl ersetzt, so liefern diese Ester sehr leicht Thionylverbb. — Es werden beschrieben: 1. *Benzaldehydphenol-p-thionaminsäure*, $C_6H_4(NH_2)(OH).SO_2.C_6H_5CHO$ (farbl. Blättchen, unl. in A.; sll. in W., A.), geht beim Erwärmen unter Abspaltung von SO_2 und W. in Benzyliden-p-amidophenol (F. 183°) über. — 2. *Anisaldehydphenol-p-thionaminsäure* (schneeweifse Krystalle, bei 140° citronengelb unter Übergang in das bei 180° schmelzende Methoxybenzyliden-p-amidophenol). — 3. *o-Thionylanisidin*, $C_6H_4(N : SO)^1(OCH_3)^2$ (K. 203° bei 65 mm, rotbraune Fl.). — 4. *p-Thionylphenetidin*, $C_6H_4(OC_2H_5)^1(N : SO)^4$ (F. 32°, hellgelbe Nadeln aus PAe.; ll. in Ä. etc.).

b. *Thionylchlorid und m-Amidobenzoësäure* (bearbeitet von SIEBERT). Die Säure liefert keine Thionylverb., sondern wirkt wasserentziehend unter Bildung von Amidobenzoësäureanhydrid, SO_2 und Salzsäure; die Ester hingegen reagieren mit Thionylchlorid leicht unter Bildung von Thionylverbb. — 1. *Thionyl-m-amidobenzoësäureäthylester*, $C_6H_4(N : SO)^1(CO_2.C_2H_5)^3$ (K. 195° bei 105 mm, gelbes Öl, sll. in Bzl. etc.) — 2. *Thionyl-m-amidobenzoësäuremethylester*, $C_6H_4(N : SO)^1(CO_2.CH_3)^3$ (K. 212° bei 90—100 mm; F. 57°, gelbes Öl, resp. gelbe, krystallinische Masse, ll. in Bzl., Ä.).

C. *Thionylchlorid gegen Monamido- und Diamidoazobenzol* (bearbeitet von SCHUMACHER). Die Amidoazobenzole werden glatt mittels Thionylchlorid in die Thionylamine übergeführt. Verbb.: 1. *Thionylmonoamidoazobenzol*, $C_6H_5N{=}N.C_6H_4N : SO$ (F. 113°, rotviolette, glzd. Nädelchen aus Bzl.; sll. in Bzl., wl. in PAe.) — 2. *Thionylchrysoïdin (Thionyldiamidoazobenzol)*, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_3(N : SO)_2$ (F. 88°, rote Nadeln aus PAe.; sll. in Bzl.), leicht durch W. zersetzt.

D. *Thionylnaphtylamine* (bearbeitet von BUNTROCK). 1. *Thionyl-α-naphtylamin*, $\alpha C_{10}H_7N : SO$ (K. 226° bei 100 mm, F. 33°, gelbe bis rotgelbe Nadeln, ll. in Bzl. etc.), auch durch h. W. sehr langsam zersetzt, giebt *benzaldehydnaphtylthionaminsaures Anilin*, $C_{10}H_7NH_2.C_6H_5NH_2.SO_2.C_6H_5CHO$ (F. 103°, Nadeln aus A.), ferner *benzaldehydnaphtylthionaminsaures α-Naphtylamin*, $2C_{10}H_7NH_2.SO_2.C_6H_5CHO$ (F. 84°, Nädelchen aus h. A., W.). — 2. *Thionyl-β-naphtylamin*, β-$C_{10}H_7.N : SO$ (F. 53°, gelbe Nadeln aus PAe.), unbeständiger gegen W. als die α-Verb. — *Benzaldehydverbindung*, $\beta C_{10}H_7NH_2.SO_2.C_6H_5CHO$ (F. 112°, Nadeln aus h. A.). — *Anisaldehydverbindung*, $2C_{10}H_7NH_2.SO_2.C_6H_4(OCH_3)(CHO)$ (F. 110°, gelbe Kryställchen aus A.) — 3. Thionylnitro-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylamin (F. 89°, rotgelbe Nädelchen aus Ä.). — 4. Thionyl-α_1-α_2-nitronaphtylamin (F. 134—135°, gelbe Nädelchen aus Ä.).

E. *Thionylchlorid und aromatische Diamine.* a. *Thionylphenylendiamine.* Mit m- und p-Phenylendiamin bildet Thionylchlorid leicht Thionylamine, mit o-Phenylendiamin dagegen ein Piazthiol. — 1. *m-Thionylphenylendiamin*, $C_6H_4(N : SO)_2$ [1,3] (F. 44°, gelbe Krystalle aus PAe.), durch k. W. langsam zersetzt. — 2. *Thionyl-p-phenylen-*

diamin, $C_6H_4(N:SO)_2^{1.4}$ (F. 115—116°, gelbe, monokline Säulen, resp. Nadeln, ll. in h. Bzl. — 3. *Piazthiol* (F. 44°, farbl. Nadeln), aus o-Phenylendiaminchlorhydrat mittels Thionylchlorid.

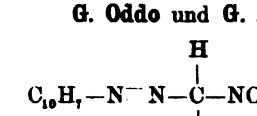
b. *Thionyltoluylendiamine.* 1. *Thionyl-m-toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)^1(N:SO)_2^{2.4}$ (F. 72—73°, gelbe Drusen aus PAe.), durch W. sehr leicht zersetzt. — 2. *Methylpiazol* (F. 34°), aus o-Toluylendiamin (HINSBERG).

c. *Thionylbenzidin*, $SO:N.C_6H_4—C_6H_4.N:SO$ (F. 82°, rote Nadeln).

d. *Thionyltolidin*, $(CH_3.C_6H_3.N:SO)_2$ (F. 90°, rotviolette, glzd. Nadeln, ll. in Bzl., wl. in PAe.). — e. *Thionyldiamidostilben*, $SO:N.C_6H_4.CH=CH.C_6H_4N:SO$ (F. 201—202°, rote, glzd. Nadeln aus Bzl.), ziemlich beständig gegen W. (A. **274**. 200—66. 21/3. [19/1.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Pietro Gucci, *Derivate des Phenylendiamins.* (Gz. **23**. I. 295—300. 31/3. — C. **92**. II. 868.) SACHSSE.

G. Oddo und **G. Ampola**, *Gemischte Azoverbindungen. Naphtylazonitroäthan.*



Vff. ließen β-Diazonaphtalinchlorid auf Natriumnitroäthan einwirken. Die Verb. bildet, aus A. umkrystallisiert, glänzende, rote Blättchen von angenehmem, an Erdbeeren erinnerndem Geruch, F. 145° unter Zers. Das Naphtylazonitroäthan entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7—N=N—Cl + Na.CH(CH_3).NO_2 = C_{10}H_7—N=N—CH(CH_3).NO_2 + NaCl.$$

Die Verb. verhält sich wie alle sekundären Nitroderivate der fetten Reihe, sie l. sich in Alkalien und giebt Salze, was auf dem H der $CH(CH_3)$-Gruppe beruht, der durch die Nachbarschaft des negativen Radikals NO_2 saure Eigenschaften erlangt. *β-Naphtylazonitrosonitroäthan*, $C_{10}H_7.N.N.C(NO)(CH_3).NO_2$. Man l. das Azonitroäthan in stark verd. Kali, setzt eine Lsg. von K-Nitrit hinzu u. macht nach einiger Zeit mit HCl sauer. Das Prod. bildet dunkelrote, schöne Nadeln, die bei 141° unter Zers. schm. Die Rk. erfolgt nach:

$$C_{10}H_7.N.N.CK(CH_3).NO_2 + KNO_2 + HCl =$$
$$C_{10}H_7.N.N.C(NO)(CH_3)NO_2 + 2KCl + H_2O.$$

β-Naphtylazobromnitroäthan, $C_{10}H_7.N.N.CBr(CH_3).NO_2$. Man l. das Naphtylazonitroäthan in A. und setzt Brom hinzu. Es erscheint ein Nd., der aus A. umkrystallisiert, goldgelbe, leichte Blättchen bildet, F. 168°, unl. in Alkalien. Verss., den Wasserstoff im Naphtylazonitroäthan noch durch andere Radikale zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

α-Naphtylazonitroäthan. Man läßt α-Diazonaphtalinchlorid auf Natriumnitroäthan einwirken, erhält aber zunächst nur eine harzige M., die sich schwierig reinigen läßt. In gereinigtem Zustande bildet die Verb. kleine dunkelrote Blättchen, die bei 105,5—106° schm. Die Ausbeute ist sehr gering.

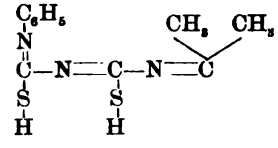
Vff. versuchten, das Naphtylazonitroäthan zu reduzieren, wodurch sie einerseits Naphtylamin, andererseits Äthylendiamin zu erhalten hofften, indes waren diese Verss. zunächst ohne bestimmtes Resultat. (Gz. **23**. I. 257—63. 31/3. Palermo.) SACHSSE.

Emil Fromm, *Über Phenyldithiobiuret.* Es war vorauszusehen, daß das Phenyldithiobiuret außer in der Form $C_6H_5.NH.CS.NH.CS.NH_2$ auch noch in einer oder mehreren tautomeren Formen existieren würde, in denen es wegen der Ggw. von vier beweglichen Sulfhydryl- oder Imidwasserstoffatomen sehr reaktionsfähig sein würde. Wegen der Ggw. von zwei Sulfhydrylgruppen muß Rk. mit Aldehyden u. Ketonen eintreten. In der That wurde ein Kondensationsprod. mit Aceton leicht erhalten, dem der Vf. von den drei möglichen die Formel I als die wahrscheinlichste zu-

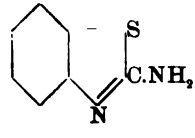
schreibt. Daſs das Aceton nicht an Schwefel, sondern an Stickstoff gebunden ist, ging aus der Spaltung von Substitutionsprodukten des so entstandenen Ketures hervor. Dasselbe reagiert in alkal. Lsg. mit Benzoylchlorid unter Bildung eines Dibenzylkörpers, der durch Kochen mit konz. HCl in Anilin, NH_3, Aceton u. Imidodicarbonsäuredithiobenzylester, $HN<^{COSC_7H_7}_{COSC_7H_7}$, gespalten wird. Die Konstitution dieses Äthers ergiebt sich aus dessen Zers. mit alkoh. NH_3, wobei Biuret, F. 90°, und Benzylmerkaptan entsteht. — Ähnlich wie mit Aceton reagiert Phenyldithiobiuret mit Benzaldehyd, wobei α-Phenyl-c-phenyldithioalduret entsteht.

Da das Phenyldithiobiuret in seiner tautomeren Form ein Dimerkaptan darstellt, so wird es durch Oxydationsmittel leicht in ein Disulfid übergeführt. Dasselbe besitzt die Zus. $C_8H_7N_3S_2$ und soll unter dem Namen *„Thiuret"* als Desinfektionsmittel in den Arzneischatz eingeführt werden. Für die Bestimmung von dessen Konstitution wurde es der Einw. von Zink und HCl, von kochendem Alkali und von HCl im Einschlufsrohr bei 165° unterworfen. In ersterem Falle entsteht wieder das Phenyldithiobiuret, im zweiten hauptsächlich dasselbe Prod. und daneben NH_3 und Anilin. Beim Erhitzen mit HCl auf 165° wird das Thiuret vollständig gespalten, wobei NH_3 und das von A. W. v. HOFMANN dargestellte Amin des Methenylamidophenylmerkaptans, Formel II, entsteht. Daraus ergiebt sich in Verb. mit den kryoskopisch erhaltenen Resultaten für das Thiuret die Formel III. Mit dieser stimmt

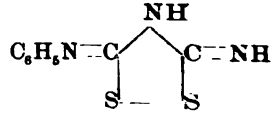
I



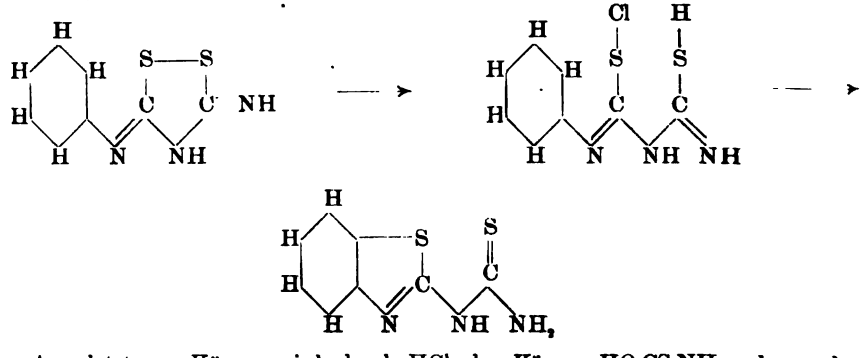
II



III



überein, daſs das Thiuret leicht Schwefel abspaltet, und daſs es durch Reduktion leicht in das entsprechende Merkaptan übergeführt wird. Die Entstehung des Körpers von der Formel II ist dadurch zu erklären, daſs zuerst HCl angelagert und dann wieder abgespalten wird:



Aus letzterem Körper wird durch HCl der Körper $HO.CS.NH_2$ abgespalten, der sofort mit W. in CO_2, NH_3 und H_2S zerfällt.

Das *Phenyldithiobiuret* wird in weit besserer Ausbeute, als bei Erhitzung von Persulfocyansäure mit Anilin über 100° bei Erhitzung auf dem Wasserbade erhalten. Es hat F. 184° und bildet rein weiſse, glänzende Blättchen der Zus. $C_8H_9N_3S_2$. Als Nebenprod. entsteht zuweilen ein krystallinischer, bei 195° schm. Körper der Zus. $C_{12}H_{11}N_2SO$. Das aus dem Phenyldithiobiuret und Aceton durch die Einw. eines sehr lebhaften Stromes trockenen HCl-Gases dargestellte *α-Phenyldithiodi-c-methyl-*

keturet, $C_{11}H_{13}N_3S_2$, bildet weiſse, in Alkalien wl., in A. unl., nadelförmige Krystalle vom F. 236°. Mit Benzylchlorid reagiert dasselbe in alkal., mit A. versetzter Lsg. schon in der Kälte, noch schneller in der Wärme unter Bildung von *α-Phenyldithiobenzyldi-c-methylketuret*, F. 128°, unl. in Alkalien und in W., wl. in A. Der bei seiner Zers. durch kochende HCl auſser NH_3, Anilin und Aceton entstehende *Imidodicarbonsäuredithiobenzylester*, $C_{16}H_{15}S_2O_2N$, hat F. 146°, ist unl. in W. u. Säuren, unter Zers. l. in Alkalien. Der Körper setzt sich mit NH_3 zu Biuret, mit FEHLING'scher Lsg. zu Kupfermerkaptid, CO_2 und NH_3 um. — Mit Benzaldehyd reagiert α-Phenyldithiobiuret unter Bildung eines Kondensationsproduktes. Solche Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Biureten bezeichnet der Vf. als „*Aldurete*". Das *α-Phenyl-c-phenyldithioalduret*, $C_{15}H_{13}N_3S_2$, bildet ein weiſses Krystallpulver vom F. 227°. Es giebt, wie das Keturet, mit Benzylchlorid ein dibenzyliertes Prod., das *α-Phenyl-c-phenyldithiobenzylalduret*, $C_{29}H_{25}N_3S_2$, F. 112°, welches in Alkalien und in W. unl., in A. wl. ist. — Zur Darstellung des *Thiurets*, $C_8H_7N_3S_2$, wurde Phenyldithiobiuret durch Jod, durch Eisenchlorid, durch Ferricyankalium oder durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Das Thiuret krystallisiert aus wss. Lsg. mit W., aus alkoh. mit A. Das Thiuret ist eine schwache Base; das Jodhydrat, $C_8H_7N_3S_2.HJ$, krystallisiert mit einem Mol. Äthyl- oder Methylalkohol, das Chlorhydrat mit einem Mol. Äthylalkohol oder 3 Mol. W. Das Thiuret ist wenig beständig und zerfällt schon zum Teil beim Kochen mit A. oder in der Kälte bei Berührung mit verd. Natronlauge unter Abgabe von Schwefel, während der gröſsere Teil — 80% — gleichzeitig zu Dithiobiuret reduziert wird. Bei Erhitzung mit konz. HCl auf 165° geht Thiuret in das bei 132° schm. *Amid des Methenylamidophenylenmerkaptans* über. (A. **275**. 20—49. Freiburg i. B. Lab. von BAUMANN.) BODLÄNDER.

Emil Erlenmeyer, jun., *Über die Kondensation der Hippursäure mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd.* Mit Phtalsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade erhitzt, geht Hippursäure in den kanariengelben, seidenglänzenden Körper von der kryoskopisch bestätigten Formel $C_{17}H_9O_4N$ über, der bei 24° sich bräunt, bei höherer Temperatur sich zers. Derselbe muſs nach der Gleichung entstanden sein:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + CH_2\left\langle\begin{matrix}NH.CO.C_6H_5\\ COOH\end{matrix}\right. = C_{17}H_9O_4N + 2H_2O.$$

Um zu prüfen, ob die Rk. von Hippursäure mit Benzaldehyd ähnlich verläuft, wurden die beiden Stoffe mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erwärmt. Es entsteht der in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom F. 165—166° krystallisierende Körper $C_{16}H_{11}NO_2$ (vgl. REBUFFAT **89**. I. 748), dessen Formel durch die kryoskopische Unters. der Lsg. in Phenol bestätigt wurde. Es kommt also dem *Benzoylamidozimmtsäurelaktimid* die Formel I und dem Kondensationsprodukt aus Phtalsäureanhydrid und Hippursäure die Formel II zu, was bemerkenswert ist, weil viele der Körper, denen man den Ring III zuschrieb, den doppelten Ring $N\left\langle\begin{matrix}C-C\\ C-C\end{matrix}\right\rangle N$ be-

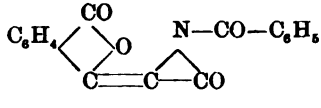
I

$$C_6H_5.CH:C-CO \quad \diagdown\!\diagup \quad N.CO.C_6H_5$$

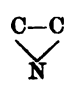
II

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ C=C-CO\end{matrix}\right\rangle O \quad N-CO-C_6H_5$$

III



$$C-C \quad \diagdown\!\diagup \quad N$$



sitzen. — Da Hippursäure mit Essigsäureanhydrid in Ggw. und Abwesenheit von Natriumacetat kein Laktimid bildet, und da andererseits das Produkt der Rk. von Hippursäure und Benzaldehyd neben dem Laktimid der Benzoylamidozimmtsäure die Säure selbst enthielt, so folgt, daſs Hippursäure nicht zuerst in ihr Laktimid ver-

wandelt wird, welches dann mit Benzaldehyd reagiert, sondern daſs die Hippursäure mit Benzaldehyd in Kondensation tritt, und daſs aus der so gebildeten Benzoylamidozimmtsäure durch Wasserabspaltung deren Laktimid entsteht. (A. **275**. 1—5. Bonn. 4/2.) BODLÄNDER.

Emil Erlenmeyer, jun., *Über Benzoylamidozimmtsäure u. deren Äthylester.* Das durch Kondensation von Hippursäure mit Benzaldehyd dargestellte Laktimid der *Benzoylamidozimmtsäure* (s. vorst. Referat) wird durch Säuren und Basen, am besten aber durch letztere, in die freie Säure übergeführt. Dieselbe krystallisiert aus A. in wasserhellen Prismen und geht bei 210—228° in das Laktimid über, welches sich in Phenyläthylaldehyd und CO_2 zers. — Der Benzoylamidozimmtsäuremethylester entsteht bei Eintragung des Laktimids in ein Gemisch von A. und H_2SO_4. Derselbe hat die Formel $C_6H_5.CH : \underset{NH.CO.C_6H_5}{C.CO_2.C_2H_5}$ und schm. bei 149°. Derselbe Ester bildet sich auch nach der vom Vf. früher beschriebenen Methode (**22**. II. 651) aus Benzaldehyd und Hippursäureester durch Kondensation mit Natrium u. Natriumalkoholat. Es ist also auch das Methylen des Esters der Hippursäure sehr reaktionsfähig. (A. **275**. 8—13. Bonn. 4/2.) BODLÄNDER.

Emil Erlenmeyer jun, *Über Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzylhippursäure) und ihre Spaltung in Phenylalanin und Benzoësäure.* Hippursäure spaltet beim Erhitzen über ihren F. und bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid Benzoësäure ab, die Spaltungsstelle liegt also zwischen dem Stickstoff und dem Benzoësäurerest. Die Benzalhippursäure dagegen (vgl. vorst. Ref.) spaltet sich zwischen dem Benzamid und dem übrigen Rest, da sie bei der Einw. von Alkalien in Benzamid und α-Hydroxyzimmtsäure, resp. Phenylbrenztraubensäure zerfällt. Es sollte geprüft werden, ob durch Aufhebung der doppelten Bindung in der Benzalhippursäure die Spaltungsstelle wieder mehr nach der Hippursäure verschoben werden würde, da der Einfluſs der negativen Benzalgruppe dann aufgehoben wäre.

Die Reduktion der Benzalhippursäure gelang durch Behandlung mit der berechneten Menge Natriumamalgam. Zur Trennung der reduzierten von der unveränderten Säure wurde das Gemisch mit Essigsäureanhydrid behandelt, wodurch nur die nicht reduzierte Säure in ihr Lactimid verwandelt wird. Sodalsg. nimmt nur die reduzierte Säure, nicht das Lactimid auf, und aus der Sodalsg. wird die reduzierte Säure mit Mineralsäuren gefällt. Man kann zur Trennung auch den Umstand benutzen, daſs durch 10%ige Natronlauge die reduzierte Säure nicht verändert, die nicht reduzierte dagegen in Phenylbrenztraubensäure, Benzoësäure und NH_3 zersetzt wird. Das Reduktionsprod., die *Benzoylamidophenylpropionsäure*, $C_{16}H_{15}NO_3$, hat F. 182—183°. Dieselbe wird durch verd. Natronlauge und durch mäſsig konzentrierte Säure bei 100° nicht angegriffen. Erst durch längere Einw. bei 150° wird durch konz. HCl die Säure in Phenylalanin und Benzoësäure gespalten. Die Spaltungsstelle der Gruppe $C.N.COC_6H_5$ verschiebt sich also durch Zufuhr von Wasserstoff an die Benzoylamidozimmtsäure von C | N zu N | COC_6H_5. (A. **275**. 13—20. Bonn. 4/2.) BODLÄNDER.

Felix Klingemann, *Über die Kondensation von Desoxybenzoin mit Aldehyden und Ketonen.* Die kryoskopische Untersuchung des von JAPP und KLINGEMANN (**88**. 1615) aus Desoxybenzoin und Benzaldehyd dargestellten *Benzamarons*, $C_{35}H_{28}O_2$, bestätigte diese Formel; F. ist 217—218°. Daſs die Kondensation nach der Formel

$$2C_{14}H_{12}O + C_6H_5.COH = C_{35}H_{28}O_2 + H_2O$$

verläuft, geht daraus hervor, daſs bei Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd ein bei 220° schm. m-*Nitrobenzamaron*, $C_{35}H_{27}O_2(NO_2)$, erhalten wurde. Äthyldesoxybenzoin reagiert mit Benzaldehyd nicht, woraus folgt, daſs die CH_2-Gruppe des Ketons bei der Kondensation beteiligt ist. Bei der Dest. wird Benzamaron in *Desoxybenzoin* u.

zwei isomere Körper der Zus. $C_{21}H_{16}O$ vom F. 101—102° und F. 89—90° gespalten. Die höher schm. α-Verb. ist nach Busz monoklin (a : b : c = 3,2899 : 1 : 2,3846, β = 87°8′); die β-Verb. ist dimorph, und die beständigere Form krystallisiert monoklin (a : b : c = 0,8389 : 1 : 1,5537; β = 56° 26′). Die α-Verb. ist ein Keton, da sie mit Phenylhydrazin ein Hydrazon $C_{27}H_{22}N_2$, vom F. 64°, giebt. Mit Desoxybenzoin vereinigt sie sich unter Einw. von alkoh. Kali zu Benzamaron. Die β-Verb. reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Desoxybenzoin. Mit Natriumäthylat reagieren beide Verbb. unter Bildung von Amarsäure nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{16}O + C_2H_6O + NaOH = C_{23}H_{21}O_2Na + H_2.$$

Mit Natriummethylat findet keine Rk. statt. Es sind also mindestens fünf, keinem Benzolkern angehörige Kohlenstoffatome zur Bildung einer Säure der Amarsäurereihe notwendig.

Zur Darst. des Amarsäureanhydrids wurden Desoxybenzoin und Benzaldehyd mit Natriumäthylat erhitzt. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O + C_6H_5.CHO + NaOC_2H_5 = C_{23}H_{21}O_2Na + H_2.$$

Die kryoskopische Untersuchung des Anhydrids bestätigte die Formel $C_{23}H_{20}O_2$. Wird statt Natriumäthylat Natriumisobutylat angewandt, so entsteht der Körper $C_{25}H_{24}O_2$, F. 182°, der nach Busz monoklin krystallisiert. (a : b : c = 2,9249 : 1 : 2,5452, β = 82° 57′ 10″). Beim Erhitzen von Amarsäureanhydrid mit alkoh. NH_3 erfolgen die drei Rkk.

1. $C_{23}H_{20}O_2 + NH_3 = C_{23}H_{23}O_2N$
2. $C_{23}H_{20}O_2 + 2H_2O = C_{23}H_{24}O_4$
3. $C_{23}H_{20}O_2 + NH_3 + H_2O = C_{23}H_{25}O_3N$.

Der Körper $C_{23}H_{23}O_2N$ hat F. 145—152° und ist als Amid der Amarsäure aufzufassen. Der Körper $C_{23}H_{25}NO_3$ hat F. 124° und ist wahrscheinlich das Amid der nach Gleichung 2 entstehenden, bei 127—135° schm. Säure $C_{23}H_{24}O_4$.

Durch HNO_3 und durch alkoh. H_2SO_4 wird aus Amarsäureanhydrid ein bei 161—168° schm. Körper der Zus. $C_{21}H_{18}O_2$ erhalten, der in mehreren chemisch oder krystallographisch verschiedenen Formen auftritt. Derselbe läfst sich mit alkoh. Kalilauge zu einem wasserl. Salze verseifen, aus dessen Lsg. durch Mineralsäuren die unveränderte Substanz ausgefällt wird. Bei der *Oxydation* der Amarsäure durch Chromsäure oder durch Kaliumpermanganat entstehen zwei isomere Säuren der Formel $C_{23}H_{20}O_3$. Die eine, als *β-Dehydroamarsäure* bezeichnete Verb., hat F. 238°, die α-Säure hat F. 173°. Beim Erhitzen über ihren F. geht die α-Säure in die β-Säure über. Beide Säuren sind einbasisch und verwandeln sich bei Dest. im Vakuum in das nämliche *Anhydrid* $C_{23}H_{18}O_2$, welches bei 129—130° schm. und mit alkoh. NH_3 sehr leicht in das *β-Dehydroamarsäureamid*, $C_{23}H_{21}O_2N$, F. 232°, übergeht. Dieses Amid ist sehr beständig und destilliert unzers. im Vakuum, während das Ammoniakadditionsprod. des Amarsäureanhydrids beim Erhitzen NH_3 abspaltet und in das Anhydrid zurückverwandelt wird. Dies spricht dagegen, dafs die Amarsäure eine γ- oder δ-Hydroxysäure, und ihr Anhydrid ein Lacton ist, und dafs dieses zu einer β- oder δ-Ketonsäure oxydiert wird, deren Lacton das Dehydroamarsäureanhydrid wäre. Dafs dagegen die β-Dehydroamarsäure mit Phenylhydrazin kein Kondensationsprod. giebt, ist kein entscheidender Beweis gegen ihre Ketonnatur. Durch Schmelzen mit Ätzkali werden die Dehydroamarsäuren in pyroamarsaures Kali und Kaliumbenzoat zerlegt:

$$C_{23}H_{19}O_3K + KOH = C_{16}H_{15}O_2K + C_6H_5.CO_2K.$$

Die Pyroamarsäure, F. 95—96°, welche auch bei der Kalischmelze der Amar-

säure entsteht, ist, entgegen der Vermutung, nicht mit der *α-Diphenylbuttersäure* identisch, da letztere bei 173—174° schmilzt.

Die *Kondensation des Desoxybenzoins mit Acetophenon* erfolgt nur unter Luftzutritt, und es entsteht dabei nach der Gleichung:

$$C_8H_8O + 2C_{14}H_{12}O + O_2 = C_{36}H_{28}O_3 + 2H_2O$$

der bei 198° schm. Körper $C_{36}H_{28}O_3$. Als Kondensationsprod. des Desoxybenzoins mit Furfurol wurde bisher nur eine kleine Menge eines bei 196° schm. Körpers $C_{22}H_{16}O_3$ erhalten. (A. **275**. 50—83. 20/4. Bonn. Pharmakol. Inst.) BODLÄNDER.

Felix Klingemann, *Beiträge zur Kenntnis der Diphenylessigsäure*. Durch Reduktion von Benzilsäure mit HJ und Phosphor wurde Diphenylessigsäure dargestellt; deren Chlorid giebt mit Anilin Diphenylacetanilid, F. 180°, mit Phenylhydrazin das bei 168° schm., Phenylhydrazid, mit NH_3 das Amid, welches durch Einw. von Phosphorpentachlorid in das Nitril übergeführt wurde. Zu dessen Lsg. in Äthyljodid wurde Natriumäthylat getropft und dadurch *Äthyldiphenylacetonitril*, $C_{16}H_{15}N$, F. 183° erhalten. Bei einer Wiederholung dieses Versuches gelang die Darstellung des Körpers aus unbekannten Gründen nicht mehr (vgl. ZINSSER **92**. I. 169). Die durch Verseifung des Nitrils mit Eg. u. konz. HCl bei 210° dargest. *Äthyldiphenylessigsäure*, $C_{16}H_{16}O_2$, hat F. 173—174° u. ist von der bei 95—96° schm. *Pyroanarsäure* verschieden. Vgl. vorst. Ref. — Um *Phenyldesoxybenzoin*, $(C_6H_5)_2CH.CO.C_6H_5$, zu erhalten, wurde Diphenylacetylchlorid mit Bzl. und Aluminiumchlorid in CS_2-Lsg. behandelt. Von dem Keton entsteht dabei nur eine kleine Menge; dasselbe hat F. 125—126°. Als Hauptprod. wurde *Triphenylmethan* erhalten, welches aus A. in Nadeln vom F. 92° krystallisiert, aus Bzl. mit Krystallbzl. und F. 76—77°. Als drittes Rkprod. wurde ein bei 168° schm. KW-stoff in kleiner Menge erhalten, der vielleicht das *Hexaphenyläthan* ist. (A. **275**. 83—89. 20/4. Bonn.) BODLÄNDER.

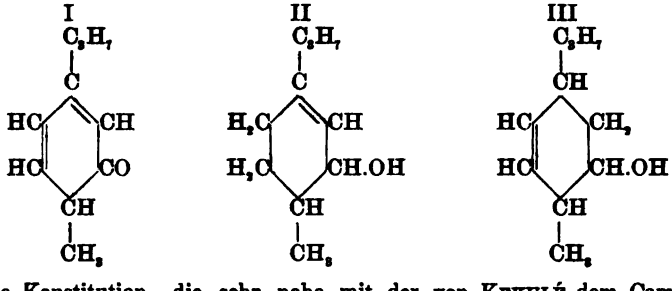
O. Wallach und **Fr. Kerkhoff**, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 23. Abhandlung. Verhalten des krystallisierten Terpineols, $C_{10}H_{17}OH$.* Das aus dem Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, unter Wasserabspaltung entstehende *Terpineol* $C_{10}H_{17}OH$, geht bei weiterer Entziehung von W. je nach den Versuchsbedingungen in verschiedene KW-stoffe über. Diese Umwandlung kann jetzt besser studiert werden, da das Terpineol krystallisiert vorliegt. Dasselbe hat F. 35° und giebt mit Carbanil das bei 113° schm. Terpenylphenylurethan, $CO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_{10}H_{17}\end{matrix}$. Beim Schm. mit Kaliumdisulfat wird *Dipenten* erhalten, dessen Tetrabromid bei 135° schm. Beim Kochen mit H_2SO_4 (1 Volum Säure und 2 Volume W.) entsteht *Terpinen* und dessen Oxydationsprod. Cymol. Schwächere Säuren, wie Phosphorsäure und Oxalsäure, geben ein Gemenge verschiedener KW-stoffe; als der zunächst durch Wasserentziehung gebildete KW-stoff ist *Terpinolen* anzusehen, das bei höherer Temperatur in Dipenten, bei niederer allmählich in Terpinen übergeht. Terpinolen und Dipenten können am vorteilhaftesten aus dem krystallisierten Terpineol gewonnen werden. — Beim Erwärmen von Dipententetrabromid mit überschüssigem alkoh. Kali entsteht nur eine geringe Menge eines KW-stoffes, in überwiegender Menge ein mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges, schweres Bromid. Terpinolentetrabromid, F. 116°, dagegen giebt mit alkoh. Kali als Hauptprod. einen bei 176—186° sd. KW-stoff. (A. **275**. 82 bis 10. 20/4. Göttingen, 14/3.) BODLÄNDER.

O. Wallach, H. Kruse und **Fr. Kerkhoff**, *Über Derivate des Carvols*. Durch Reduktion von Carvol mit Natrium in alkoh. Lsg. wird *Dihydrocarveol*, $C_{10}H_{20}O$, erhalten. Dasselbe hat K_{14}. 112°, K_{760}. 224—225°, D^{20}. 0,927, n_D 1,481 68, riecht wie Terpentineol und dreht in demselben Sinne, wie das Carvol, aus dem es entstanden

ist. Die *Urethane* beider Dihydrocarveole, $CO<^{NHC_6H_5}_{OC_{10}H_{17}}$, haben F. 87°, das inaktive, durch Vermischung der beiden aktiven erhaltene Urethan hat F. 93° und ist in A. leichter löslich als die aktiven Urethane. Entsprechend seiner Ähnlichkeit mit dem Terpineol läfst sich Dihydrocarveol leicht durch Wasserentziehung mit H_2SO_4 in ein Terpen, das *Terpinen*, verwandeln. — Gegen Oxydation durch Chromsäure verhalten sich die beiden Isomeren Terpineol und Dihydrocarveol verschieden, indem ersteres wie ein tertiärer A. nur schwer angegriffen und dann tiefgreifend verändert wird, während Dihydrocarveol als sekundärer A. leicht zu einem *dem Campher isomeren* Keton oxydiert wird. Das durch Einw. von Chromtrioxyd in Eg.-Lsg. dargestellte *Dihydrocarvon*, $C_{10}H_{16}O$, hat K. 221—222°, D^{19}. 0,928, n_D 1,471 74 und ist aktiv, doch so, dafs das Dihydrocarvon aus Rechtsdihydrocarveol links dreht, und umgekehrt. Das Dihydrocarvon giebt *mit Natriumdisulfit* sehr leicht eine *krystallinische Verb.* Die *Dihydrocarvoxime*, $C_{10}H_{16}NOH$, drehen wie die Ketone, aus denen sie entstanden sind; sie haben F. 88—89°; das aus einem Gemisch der Lsgg. beider krystallisierende inaktive Oxim hat F. 115—116°.

Durch Reduktion von Carvoxim mit Natriumamalgam oder Natrium in alkoh. Lsg. entsteht eine Base, die nicht Carvylamin ist, wie GOLDSCHMIDT (**87**. 491) annahm, sondern *Dihydrocarvylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$. Auch das beim Erhitzen von Carvol mit Ammoniumformiat entstehende Prod. ist nicht Carvylamin (vgl. LEUKART und BACH **87**. 225), sondern *Dihydrocarvylamin*. Dasselbe hat K. 218—220, D^{20}. 0,8875, n_D 1,481 68 und giebt, nach beiden Methoden dargestellt, einen identischen Phenylhydrocarvylsulfoharnstoff, F. 125—126°, und dieselbe Acetylverb. F. 132°. Das Dihydrocarvylamin und seine Salze, von denen Sulfat und Oxalat wl. sind, sind aktiv, und aus der Lsg. der entgegengesetzt drehenden Sulfoharnstoffe entsteht ein inaktiver Sulfoharnstoff vom F. 119°, also niedrigerem Schmelzpunkt. Durch Abspaltung von NH_3 entsteht aus dem Dihydrocarvylamin leicht ein aktives Terpen, $C_{10}H_{16}$, das aber mit *Terpinen* und mit *Cymol* verunreinigt war. Bei Behandlung einer wss. Lsg. von Dihydrocarvylaminchlorhydrat mit Natriumnitrat entsteht *Dipenten*, also inaktives Limonen, und *es ist dadurch die Rückverwandlung des Carvols in ein Limonen vollzogen*. Neben dem Dipenten entsteht auch bei der Einw. von Natriumnitrat *Dihydrocarveol*.

Terpineol und Dihydrocarveol haben sehr ähnliche Konstitution, da sie durch Wasserabspaltung in dieselben KW-stoffe übergeführt werden, und unterscheiden sich nur dadurch, dafs jenes ein tertiärer, dieses ein sekundärer A. ist. Hat Carvol die Formel I, so hat Dihydrocarveol die Formel II oder III, u. das Dihydrocarvon erhält



ann eine Konstitution, die sehr nahe mit der von KEKULÉ dem Campher zugechriebenen übereinstimmt. Da Dihydrocarvon mit dem Campher nicht die geringste hnlichkeit besitzt, so kann Campher nicht als hydriertes Carvol aufzufassen sein. s wäre allerdings möglich, dafs Dihydrocarvon eine Fettketongruppe, etwa $COCH_3$, nthielte, die bei der Hydrierung unter Aufspaltung des Carvolmoleküls sich bildete.

Eine solche Annahme könnte durch die Fähigkeit des **Dihydrocarvons**, sich mit Natriumdisulfit zu vereinigen, gestützt erscheinen, welche Fähigkeit dem Carvol fehlt. Indessen sprechen dagegen die physikalischen Eigenschaften, nach denen Hydrocarvon $C_{10}H_{16}O$, zwischen Carvol u. Menthon, $C_{10}H_{14}O$ u. $C_{10}H_{18}O$, Mittelstellung einnimmt, was nicht wahrscheinlich wäre, wenn diese Verbb. mit geschlossener, jenes eine mit offener Kette wäre. Dagegen ist es möglich, daſs die Aufnahme von Natriumdisulfit sich unter Lsg. einer Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen vollzieht, wie es für Zimmt-, Fumar- und Maleïnsäure und andere nachgewiesen ist. (A. **275**. 110—33. 20/4. Göttingen 14/3.) BODLÄNDER.

G. Oddo, *Camphergruppe: Isonitrosocampher*. Derselbe wurde nach der früher S. 651) beschriebenen Methode durch Einw. von alkalischen Nitriten auf Camphocarbonsäure dargestellt. *Äthyläther des Isonitrosocamphers* wurde durch Einw. von Jodäthyl auf Isonitrosocampher in alkoh. Lsg. und bei Gegenwart von Natriumäthylat erhalten. Die Rk. erfolgt nach:

$$C_8H_{14}\begin{cases}C{=}NONa\\ CO\end{cases} + C_2H_5J = C_8H_{14}\begin{cases}C{=}NO.C_2H_5\\ CO\end{cases} + NaJ.$$

Der Ä. krystallisiert in seidenglänzenden Schüppchen oder Tafeln, die bei 72—73° schm. und sich in A., Ä., Bzl. und Chlf. leicht l. Bei Verseifung mit alkoh. KOH erhält man den Isonitrosocampher, F. 152°, zurück. Auf dieselbe Weise wie den Äthyläther erhält man auch den *Methyläther des Isonitrosocamphers*, der indes nicht ganz rein gewonnen werden konnte.

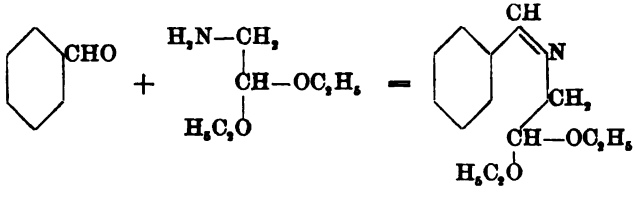
Durch Einw. von Acetylchlorid auf Isonitrosocampher entsteht ein bei 172° schm. krystallinisches Prod., dessen Zus. indes nicht mit der des Acetylisonitrosocamphers, $C_{12}H_{17}NO_3$, übereinstimmt. Die Zus. verweist mehr auf eine Formel, die 1 Mol. H_2O weniger enthält, $C_{12}H_{15}NO_2$, und noch besser auf eine Formel, die 1 At. O weniger enthält, $C_{12}H_{17}NO_2$. Bei dem Verseifen dieser Substanz erhält man keinen Isonitrosocampher, sondern einen bei 143—144° schm. Körper. (Gz. **23**. I. 300—5. 31/3 Palermo.) SACHSSE.

J. Minguin, *Bromalbornylate*. PERSONNE hat (1877) gezeigt, daſs die Alkohole sich mit Chloral zu Chloralalkoholaten verbinden, und HALLER (**91**. I. 506) hat dargethan, daſs die verschiedenen Borneole sich auch mit Chloral verbinden können, wobei Verbb. mit identischer Konstitution aber verschiedenem Drehungsvermögen entstehen. Vf. wollte nun den Einfluſs untersuchen, den das Bromal auf dieselben Camphole ausübt. Die Borneole, mit denen die Verss. angestellt wurden, waren: Rechtsborneol $\overset{+}{\alpha}$, Linksborneol $\overset{-}{\alpha}$, Borneol $\overset{-}{\beta}$ oder Linksisocamphol, Borneol $\overset{+}{\beta}$ oder Rechtsisocamphol, inaktives Borneol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$ (durch Kompensation) u. inaktives Borneol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$. Die verschiedenen Bornylate, die die Formel $CBr_3{-}CH{<}\overset{OH}{OC_{10}H_{17}}$ haben, wurden in derselben Weise dargestellt, indem man 10 g Borneol mit 20 g Bromal mischte und nach dem Ende der von selbst eintretenden Rk. etwas erwärmte. Die Bornylate der Camphole $\overset{+}{\alpha}$ und $\overset{-}{\alpha}$ von dem Drehungsvermögen $\pm$ 37,1° fühlen sich fettig an und geben mit Toluol als Lösungsmittel gute Krystalle. Das Bornylat aus dem Borneol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$ krystallisiert nur aus PAe. gut. Die physikalischen Konstanten dieser drei Verbb. sind:

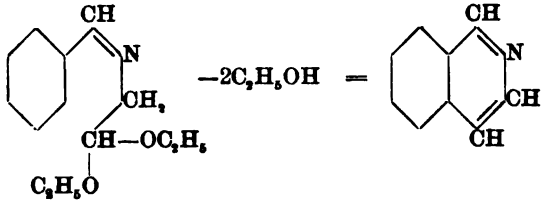
	F.	$[\alpha]_D$
Bornylat aus dem Camphol $\overset{+}{\alpha}$	105—109°	+52,4°
Bornylat aus dem Camphol $\overset{-}{\alpha}$	105—109°	−52,4°
Bornylat aus dem Camphol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$	79— 82°	0.

Das Drehungsvermögen wurde in Toluollsg. beobachtet, da A. die Verbb. zers. Das Bornylat des inaktiven Camphols $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ bildet eine unkrystallisierbare, butterartige M., $[\alpha]_D = -3{,}4°$. Das Bornylat des Linksisocamphols $\overline{\beta}$ ist eine klebrige Fl., die teilweise nach wenigen Tagen krystallisiert. Bestimmt man das Drehungsvermögen dieses Prod., das frisch aus einem Isocamphol $[\alpha]_D = -32{,}4°$ bereitet ist, so erhält man $-36{,}78°$. Es könnte also scheinen, als ob nur ein Teil des Bromals sich mit diesem Isocamphol verbunden hätte, weil das molekulare Drehungsvermögen sich nur um ungefähr 4° erhöht hat. Läfst man aber die Substanz stehen, so erhält man Krystalle, die bei 52—55° schm., und deren molekulares Drehungsvermögen etwas höher ist als das des Bornylats aus dem Linkscamphol $\overline{\alpha}$, nämlich $-53{,}6°$. Übrigens zeigt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -3{,}4°$, das man an dem Bornylat aus dem inaktiven Camphol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ beobachtet, hinreichend, dafs die Verb. von Bromal mit dem Linksisocamphol $\overline{\beta}$ ein höheres molekulares Drehungsvermögen besitzen mufs, als die Verb. mit dem Linksisocamphol $\overline{\alpha}$. (Cr. **116**. 889—91. [24/4.*].) SACHSSE.

C. Pomeranz, *Eine neue Isochinolinsynthese.* Vf. hat eine neue Synthese ausgeführt, die gestatten wird, im Benzolkern substituierte Isochinoline darzustellen, und so vielleicht zu vom Isochinolin sich ableitenden Alkaloïden zu gelangen. Dieselbe besteht in der Einw. von Amidoacetal auf Benzaldehyd. Beide Körper, in molekularem Verhältnis miteinander gemischt, vereinigen sich unter erheblicher Wärmeentwickelung zunächst zu der entsprechenden Benzylidenverb.:



Wird aus dem Rk.-Prod. durch Pottasche das W. entfernt und dasselbe dann mit 3—4 Teilen H_2SO_4 eine halbe Stunde auf 100—120° erhitzt, so tritt unter Abspaltung von 2 Mol. A., resp. unter Entw. von C_2H_4 und SO_2 die Ringbildung ein.



Identifiziert wurde das Isochinolin durch seine Pikrins.-Verb. (F. 220°) u. durch Analyse des $PtCl_4$-Doppelsalzes. (MCh. **14**. 116—19. 2/3. Lab. von LIEBEN. Univ. Wien.) MUHLERT.

S. Cannizzaro u. P. Gucci, *Derivate der Photosantonsäure.* (Gz. **23**. I. 286—94. 31/3. — C. **92**. II. 869.)

J. J. L. van Rijn, *Über das Carpaïn, das Alkaloïd der Blätter von Carica Papaya.* Dasselbe wurde 1880 von M. GREESHOFF im Laboratorium zu Buitenzorg auf Java entdeckt. Es findet sich fast nur in den Blättern des Melonenbaums, in dessen Milchsaft bekanntlich das pepsinartige Ferment Papayotin vorkommt. Zur Gewinnung des Alkaloïds werden die getrockneten Blätter mit A. extrahiert, zur

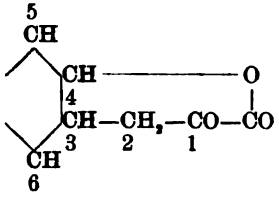
Extraktdicke eingedampft, dann mit viel angesäuertem W. verdünnt und zum Sieden erhitzt, wobei sich ein in der Kälte hartwerdender Harzkuchen ausscheidet. Man schüttelt dann die saure Lsg. mit Ä. durch, um noch Harze und färbende Körper zu entfernen, macht alkalisch und zieht mit Ä. aus. Durch nochmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Ä. und zuletzt aus absolutem A. bekommt man das Alkaloïd in wasserhellen, starkglänzenden, farblosen Prismen des monoklinen Systems von sehr bitterem Geschmack. F. 121° (korr.), bei höherer Temperatur bräunt sich die Masse, und ein Teil des Alkaloïds sublimiert in Nädelchen. Es ist unl. in W., ll. in Chlf., A. u. ähnlichen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lsg. färbt rotes Lackmuspapier blau, ist gegen Phenolphtaleïn aber indifferent. Es ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D = 21° 55{,}5'$. Mit den üblichen Alkaloïdreagenzien giebt das Carpaïn Ndd., nicht jedoch mit Ferrocyankalium und mit Gerbs. in schwachsaurer Lsg. Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium geben noch bei einer Verdünnung von 1 : 300 000 Rkk. Durch starke SS. wird Carpaïn nicht verändert, starke Oxydationsmittel werden reduziert, doch bleibt eine schwefels. Lsg., mit einem Tropfen $KMnO_4$-Lsg. versetzt, mehrere Stunden rot gefärbt. Die Analyse des C. stimmt am besten zu der Formel $C_{14}H_{25}NO_2$. Das $[C_{14}H_{25}NO_2HCl]_2PtCl_4$ fällt als flockiger, ockerfarbiger Nd., $2(C_{14}H_{25}NO_2HCl.\ AuCl_3) + 5H_2O$, ist goldgelb und krystallinisch, l. in w. W. und A. $C_{14}H_{25}NO_2HCl$ bildet schöne, farblose, bis 3 cm lange Krystallnadeln, in W. ll. $C_{14}H_{25}NO_2HBr$ ist zwl. in W., ebenso $C_{14}H_{25}NO_2HJ$. Das schwefels. Salz ist in W. sll. und konnte nur aus A. durch Zusatz von Ä. krystallisiert erhalten werden, dasselbe entsprach der Formel $C_{14}H_{25}NO_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Das $C_{14}H_{25}{=}NO_2HNO_3 + H_2O$, blätterförmige Krystalle, ist wl. in W.

Durch Behandeln mit Jodäthyl entsteht Äthylencarpaïn, aus diesem dann auf gleiche Weise ein tertiäres Diäthylcarpaïn; das Carpaïn ist demnach eine sekundäre Base. Von den äthylierten Basen konnten $PtCl_4$- und $AuCl_3$-Doppelsalze dargestellt werden. Durch Einw. von KNO_2 auf HCl-Carpaïn in wässeriger Lsg. wurde ein Nitrosoderivat vom F. 144—145° in Form kleiner prismatischer Krystalle erhalten. Das Carpaïn wirkt auf das Herz und ist erst in gröfseren Dosen letal. Es ist, mit Ausnahme der Kaffeïngruppe, der einzige Digitalisersatz, welcher, subkutan injiziert, weder Reizung noch Abszefs verursacht. (Ar. **231**. 184—212. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

Ph. Barbier, *Derivate des Licareols* (vgl. **92**. I. 714). Wenn man abgekühlte Lsgg. von Licareol in Essigsäure mit Brom (2 Mol.) vermischt, so addiert sich dieses, und man erhält das Tetrabromid des Licareols, $C_{10}H_{16}Br_4O$, eine klebrige, fast farblose Fl., in der beim Kochen mit Silberoxyd das Brom durch HO ersetzt wird, worauf Vf. später zurückkommen wird. Bei Oxydation des Licareols in gröfseren Mengen konnte Vf. dasselbe in ein Derivat $C_{10}H_{16}O$ umwandeln, das er *Licareal* nennt. Das Licareal bildet eine farblose, etwas ölige Fl. von angenehmem Geruch, die unter 20 mm Druck bei 118—120° und unter gewöhnlichem Druck bei etwa 224—226° mit Zers. sd., D_0. 0,9119. Die Brechungsindizes sind $n_r = 1{,}4736$, $\lambda_r = 645$ und $n_b = 1{,}4907$, $\lambda_b = 452{,}6$ bei 17,8°. Das Licareal ist ohne Einw. auf das polarisierte Licht. Es bildet mit Na-Disulfit eine krystallisierte Verb. und reduziert ammoniakal. Silberlsg. Mit Na-Hypobromit bei Ggw. von KJ erhält man kein Jodoform, mit Hydroxylamin entsteht ein ölförmiges Oxim von aromatischem Geruch, das unter 15 mm Druck bei 150° mit Zers. sd. Formel $C_{10}H_{17}NO$. Kocht man dieses Oxim längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so verliert es 1 Mol. W. und verwandelt sich in das *Nitril der Licarsäure*, $C_{10}H_{15}N$, farblose Fl. von aromatischem Geruch, die unter 15 mm Druck bei 137—138° sd. Mit alkoh. Kali erhält man daraus unter Entwickelung von Ammoniak das K-Salz der *Licarsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$. Diese Säure bildet eine ölige Fl., wl. in W., l. in Ä., von starkem und unangenehmem Geruch. (Cr. **116**. 883—84. [24/4.*].) SACHSSE.

Julius Trapp, *Über das ätherische Öl der Samen von Cicuta virosa.* Nach Vf. enthält dasselbe, wie Römisch-Kümmelöl, Cuminol und Cymol (vgl. S. 747). (Ar. **231**. 212—13. Petersburg.) MUHLERT.

Joseph Klein, *Über das Santonin III* (s. S. 39 und 101). GRASSI-CRISTALDI (**92**. II. 530) hatte bei der Reduktion des Santonins mit Zn-Staub und Essigsäure *„Santonon"*, $(C_{15}H_{17}O_3)_2$, Vf. dagegen (l. c.) *„α-Santogendilakton"*, $(C_{15}H_{18}O_3)_2$, erhalten. Vf. hat nun die Versuche GRASSI-CRISTALDI's wiederholt und findet, daſs beide Verbb. identisch sind. Durch Einw. von PCl_5 auf Santonin in Chlf.-Lsg. erhielt Vf. einen Körper $C_{15}H_{18}Cl_2O_3$ *„Trichlor-sub-dihydrosantogenenlakton"*. Von unverändertem Santonin wird dasselbe durch Auskochen mit A., worin es swl. ist, getrennt u. dann aus Bzl. umkrystallisiert. Gelbe Krystalle, F. 171—172°, unter Zers. 2 Cl-Atome haben den Ketonsauerstoff ersetzt und werden beim Kochen der Bzl.-Lsg. mit Phenylhydrazin durch $=N-C_6H_5$ ersetzt, werden auch durch NO_3H und $AgNO_3$ verhältnismäſsig leicht ausgeschieden. Die Verb. enthält eine doppelte Bindung, da sie leicht Brom addiert, und enthält vermutlich das dritte Cl-Atom an ein Ring-Kohlenstoffatom gebunden. Unter Annahme, daſs Santonin ein δ-Lakton mit der Gruppe:



ist, ist das dritte Cl-Atom wahrscheinlich an das 5-Kohlenstoffatom gebunden, u. findet sich die doppelte Bindung im Laktonringe. Den F. des Santinhydrazons fand Vf. zu 210—211°, während GRASSI-CRISTALDI 220—221° angiebt. Mit konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ giebt es, wie Hydrazonbrenztraubens., eine blauviolette Färbung, was die Auffassung des Santonins als eines α-Ketolaktons stützen würde. Mit Hydroxylamin in alkoh. oder alkalischer Lsg. entsteht scheinbar dasselbe Santoninoxim, führt man jedoch die beiden Verbb. durch Lösen in Alkali und Ansäuern in der Kälte in die zugehörigen Santoninoximsäuren über, so giebt erstere Verb. mit Fe_2Cl_6 eine gelbe Rk., letztere eine schön violettrote Rk. Wenn die Carbonylgruppe im hydrierten Kern u. nicht in der Seitenkette sich befände, so sollte nur eine Santoninoximsäure existieren. Den F. des reinen Santoninoxims fand Vf. zu 207—209°. Die Acetylverb. des Santoninoxims hat F. 169—170°, die Benzylverb. hat F. 151—152°. Diese wird erhalten durch Kochen einer alkoh. Oximlsg. mit Natriumalkoholat u. Benzylchlorid. — Aus allen seinen Versuchen schlieſst Vf., daſs die Carbonylgruppe in dem Laktonring steht gemäſs der oben angegebenen Strukturformel. (Ar. **231**. 213—34. 27/2. 93. Darmstadt.) MUHLERT.

Litteratur.

Glücksmann, Karl. Kritische Studien im Bereiche der Fundamentalanschauungen der theoretischen Chemie. I. Teil. Über die Quantivalenz. 8°. 63 SS. Leipzig und Wien 1891. FRANZ DEUTICKE.

Die Erscheinungen, welche unter dem Namen der wechselnden Valenz zusammengefaſst werden, haben bisher keine durchaus befriedigende Erklärung gefunden. Selbst im Bereiche der Kohlenstoffverbb., in welchen die auf der konstanten Valenz des Kohlenstoffs beruhenden Annahmen eine so glänzende Bestätigung erfahren haben u. täglich neu erfahren, bietet die Existenz des Kohlenoxydes Schwierigkeiten, die noch nicht als gel. zu betrachten sind. Noch schwieriger liegen die Verhältnisse bei den Verbb. des Stickstoffs, des Chlors und anderer Elemente. Es darf als das Verdienst des Vfs. bezeichnet werden, in lichtvoller Darst. alle Einwände, die gegen den herrschenden Valenzbegriff geltend gemacht werden können, dargelegt zu haben. Zur Lsg. der Schwierigkeiten erweitert der Vf. den KEKULÉ'schen Unterschied zwischen Atom- und

Molekularverbb. dahin, dafs auch die im Gaszustande nach dem AVOGADRO'schen Gesetz für einfach angesehenen Moleküle zum Teil nicht aus direkten Verbb. der Atome bestehen. Von den bielementaren Verbb., die dem Gesetz der multiplen Proportionen gehorchen, sind nur die primären Verbb. unmittelbar aus den Elementaratomen hervorgegangen, die übrigen aus den primären Verbb. So ist z. B. CO aus C und O, CO_2 dagegen aus CO und O zusammengesetzt. Willkürlich und nicht unzweideutig erscheint dem Ref. das Merkmal der primären Verbb., dafs dieselben nämlich „unmittelbar" in ihre Elementarbestandteile zerlegbar sein sollen. Ob, wie der Vf. hofft, die Unterscheidung der primären Verbb. von den mittelbaren sich experimentell wird scharf durchführen lassen, bleibt zu bezweifeln. —g—

Schädler, Dr. Karl. Vereideter Chemiker und Sachverständiger der Königl. Gerichte zu Berlin. Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker. 8° VI und 162 SS. Berlin 1891. R. FRIEDLÄNDER und SOHN.

Als Beitrag zur Geschichte der Chemie und zur schnellen Orientierung über den Lebensgang hervorragender Chemiker wird das Buch gute Dienste leisten können, zumal auch die Leistungen jedes der angeführten Männer und ihre Bedeutung für die Entwicklung der Chemie in kurzen Worten meist zutreffend hervorgehoben werden. Bei der grofsen Anzahl der am Aufbau unserer Wissenschaft beteiligten Männer kann es nicht Wunder nehmen, dafs manche Namen von gutem Klang fehlen. Auffällig erscheint es aber, dafs von den führenden lebenden Chemikern des Auslandes nur wenige aufgeführt sind; es fehlen ARMSTRONG, ARRHENIUS, FRIEDEL, GULDBERG, LE CHATELIER, MOISSAN, beide PERKIN, SPRING, WAAGE und viele andere. Unter den deutschen Chemikern wird u. a. M. TRAUBE vermifst; dagegen ist irrtümlich der Geologe v. GRODDECK als Chemiker aufgeführt. Bei einer Neuauflage wird es sich empfehlen, die Lücken auszufüllen u. dort, wo authentisches, biographisches Material nicht zu erhalten ist, wenigstens der wissenschaftlichen Bedeutung aller hervorragenden Chemiker gerecht zu werden. —g—

Preyer, W. Die organischen Elemente und ihre Stellung im System. Ein Vortrag, gehalten in der Deutschen Gesellschaft zu Berlin am 23. März 1891. Nebst einem Anhang: **Wendt, Gustav**, Berlin. Über die Entwicklung der Elemente. 8° 47 S. Wiesbaden 1891. J. F. BERGMANN.

WENDT stellt die Ansicht auf, dafs die verwandten Elemente aus einander entstanden seien, und dafs jeder grofsen Periode des natürlichen Systems eine zeitliche Periode entspricht, in der diese Elemente sich aus den entsprechenden der vorangehenden Periode mit Gliedern niedrigerer Atomgewichte gebildet haben. PREYER schliefst sich dieser Auffassung im allgemeinen an, nimmt aber einen anderen Stammbaum an, den er übrigens in einer späteren Veröffentlichung (s. u.) ändert. Als organ. Elemente bezeichnet PREYER die als Bestandteile von Organismen vorkommenden; sie werden eingeteilt in solche erster Ordnung, die in allen Organismen vorkommen, und solche zweiter Ordnung, die nur vereinzelt angetroffen werden. Zwischen den Atomgewichten der 14 Elemente erster Ordnung findet der Vf. gewisse Beziehungen, und er nimmt an, dafs sich keine anderen 14 Elemente zusammenstellen lassen, deren Atomgewichte sich mit derselben Genauigkeit aus einander ableiten liefsen. Diese Behauptung zu widerlegen, dürfte jemandem, der an dergleichen Zahlenspekulationen Geschmack findet, nicht schwer werden. Das Atomgewicht des Chlors zu dem der übrigen organischen Elemente in Beziehung zu bringen, scheint dem Vf. ebensowenig gelungen zu sein wie seinen zahlreichen Vorgängern in dem Bestreben, die Einheit der Materie aus den vorliegenden Thatsachen zu erweisen. — Können auch die Ansichten des Vfs. nicht als einwandfrei angesehen werden, so werden sie doch manchem eine erwünschte Unterlage gewähren, der sich über das jenseits der Grenzen exakter Forschung liegende Gebiet bestimmte Vorstellungen bilden will. —g—

Preyer, W., Das genetische System der chemischen Elemente. Mit einer lithographischen Tafel. 8°. IV und 104 SS. Berlin 1893. R. FRIEDLÄNDER & SOHN.

Das Bestreben, den durch das periodische System der Elemente angedeuteten Zusammenhang der Elemente als einen natürlichen zu erklären, der davon herrührt, dafs gewisse Elemente aus anderen von niedrigerem Atomgewicht, diese aber aus einer äufserst fein verteilten Urmaterie oder aus dem Wasserstoff oder aus Wasser-

stoff und Weltäther hervorgegangen sind, hat den Vf. veranlafst, Stammtafeln der Elemente aufzustellen. Über die Einzelheiten der Anordnung der Elemente ist schon (92. I. 369) berichtet worden. In der vorliegenden Zusammenstellung sucht der Vf. zu beweisen, dafs eine Reihe von einander unabhängiger Eigenschaften der Elemenfe in dem Stammbaum einen gesetzmäfsigen Zusammenhang findet. Es werden ausführlich diskutiert die Atomgewichte, die Atomgewichtsunterschiede, die Volumgewichte, die Atomvolume, die spezifischen Wärmen, die Atomwärmen, die Volumwärmen, die elektrochemische Spannung, der Magnetismus u. die Wertigkeit. Viele Beziehungen der Eigenschaften der Elemente treten in Vfs. Anordnung deutlicher hervor, als in ähnlichen. Indessen erscheint die Notwendigkeit, zur Erklärung der Beziehungen zwischen Atomgewicht und Eigenschaften der Elemente die Entstehung gewisser Elemente aus anderen anzunehmen, nicht genügend dargethan, um des Vfs. Hoffnung zu rechtfertigen, dafs seine Hypothese bald den Rang einer Theorie einnehmen wird. Jedenfalls werden die sorgfältig zusammengetragenen Daten über Atomgewichte, Dichte, spezifische Wärme, magnetisches und elektrisches Verhalten und Valenz aller Elemente für jeden, der sich mit ähnlichen Fragen beschäftigt, ein wertvolles Material bilden. —g—

Seelig, Dr. Ed., Molekularkräfte. Physikalisch-chemische Studie der verschiedenen Körperzustände. Zweite Auflage. Durch zahlreiche Tabellen vervollständigt. 8°. II und 60 S. Berlin 1893. Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn.

Der Vf. geht von der Ansicht aus, dafs Suspension, Lösung u. chemische Verb., Adhäsion, Kapillarität und Diffusion nicht ihrem Wesen nach verschieden seien, sondern nur nach dem Grade der dabei in Wirkung tretenden Kräfte. Diese Ansicht wird in der Brochüre nicht im einzelnen vertreten, sondern es werden aus der vorliegenden Litteratur zahlreiche Angaben über merkwürdige Erscheinungen der Adhäsion und Diffusion, sowie über Wechselwirkungen von Gasen und Flüssigkeiten, über Verdampfungsvorgänge etc. zusammengestellt. Die beigegebenen tabellarischen Übersichten über alle bis jetzt ermittelten, den kritischen Punkt betreffenden Werte, über Verdampfungswärmen mehrerer Flüssigkeiten, Siedepunkte verflüssigter Gase bei Atmosphärendruck und Zusammensetzungen von Flüssigkeitsgemischen, die ein Minimum des Dampfdrucks zeigen, werden zusammen mit den erwähnten Litteraturangaben manchem willkommen sein, der sich schnell über einschlägige Fragen unterrichten will. Die irrtümliche Auffassung einzelner Erscheinungen u. der Mangel an innerer Verknüpfung der mitgeteilten Beobachtungen wird nicht störend empfunden werden, wenn man die Schrift lediglich als bequemen Litteraturnachweis benutzt. Sie kann wertvolle Dienste leisten, wenn sie dazu veranlafst, dafs manche eigentümliche Phänomene der Oberflächenanziehung von Gasen und Flüssigkeiten durch feste Körper genauer als bisher untersucht werden. —g—

Lunge, Dr. G., Professor der technischen Chemie am eidgenöss. Polytechnikum in Zürich. Taschenbuch für die Soda-, Pottasche und Ammoniakfabrikation. Herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Sodafabrikanten und unter Mitwirkung der Kommissionsmitglieder J. Stroof (Griesheim), Vorsitzender, Dr. Jacobsen (Ludwigshafen), Dr. E. Richters (Saarau), Dr. L. C. Schwab (Bernburg), Dr. Siermann (Buckau). Zweite umgearbeitete Auflage. Mit 14 in den Text gedruckten Figuren. 16°. XVI. und 248 SS. Berlin 1892. Julius Springer.

Die zweite Auflage des Taschenbuches braucht den speziellen Fachleuten nicht besonders empfohlen zu werden, da bei ihnen die erste Auflage längst weiteste Verbreitung gefunden hat, und ein unentbehrliches Vademecum bei allen Arbeiten in Fabrik und Laboratorium geworden ist. Aber auch einem weiteren Kreise wird das Buch die besten Dienste leisten, da die in ihm enthaltenen Tabellen über Löslichkeiten, spezifische Gewichte etc. durchaus zuverlässig und die Vorschriften zur Ausführung aller in der Sodaindustrie vorkommenden Analysen allgemein eingeführt und durch ausgedehnte Versuchsreihen erprobt sind. Der Abdruck des Patentgesetzes u. eines Auszuges aus dem Unfallversicherungsgesetz, sowie die genauen Vorschriften zur Bereitung der Normallösungen tragen gleichfalls dazu bei, den Wert des Buches zu erhöhen. —g—

Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe, Saccharin, Benzoësäure-Sulfinid. 8°. IV. und 214 S. 1893. Die zu Reklamezwecken dienende

Brochüre enthält eine Zusammenstellung der Urteile über das chemisch-physiologische Verhalten des Saccharins, seine Unschädlichkeit, seine Eigenschaften etc. Auch Vorschriften zur Verwendung des Saccharins in der Medizin, der Industrie u. dem täglichen Leben finden sich in grofser Anzahl. Den Beschluſs macht eine Zusammenstellung der Litteratur über das Saccharin. —g—

Patente.

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung einer Dioxynaphtoïmonosulfosäure, bezw. deren Salzen.* Die β-Oxynaphtoësäure vom F. 216° läſst sich durch Behandlung mit der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure (von 24% Anhydrid) beim Erwärmen auf 125—150° leicht in β-Oxynaphtoëdisulfosäure überführen. Wird letztere mit 2 Tln. Ätznatron 2—3 Stdn. auf 210—240° erhitzt, so entsteht quantitativ eine neue Säure, die Dioxynaphtoëmonosulfosäure, welche zur Herstellung wertvoller Farbstoffe Verwendung findet. Das saure Natronsalz, welches sich beim Zersetzen der Schmelze mit h. verd. Säure abscheidet, ist in k. W. wl.; das neutrale Salz krystallisiert aus W. in büschelförmig gruppierten Nädelchen; das saure Bariumsalz in langen Nadeln. Die freie Säure ist in W. sll.; beim Erhitzen bräunt sie sich, ohne zu schmelzen. Die wss. Lsgg. der Alkalisalze fluorescieren gelbgrün und zeigen auf Zusatz von $FeCl_3$ eine tief indigoblaue Färbung. (Pbl. 14. 308. DRP. 67 000. 1/3. 92.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung einer Monosulfosäure des $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalids.* Das durch Reduktion von $\alpha_1\alpha_2$-Nitroacetnaphtalid dargestellte p-Amidoacetnaphtalid läſst sich durch Behandeln mit der drei- bis vierfachen Menge 20%ig. rauchender Schwefelsäure bei 25—30° in eine Monosulfosäure überführen, welche in freiem, reinem Zustand ein in W. swl. weifses Krystallpulver bildet. Ihre Alkalisalze sind in W. sll. Blei- und Kupfersalze geben wl. Ndd.; Eisenchlorid oder Chromsäurelsg. färben die k. Lsg. der Amidoacetnaphtalidsulfosäure sofort prachtvoll blau. Die Diazoverb. der Sulfosäure ist in W. zll. und bildet mit Phenolen, Naphtolen, Aminen und deren Sulfosäuren wertvolle Farbstoffe. Durch Verseifen erhält man aus der Acetverb. die $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiaminsulfosäure, welche dadurch charakterisiert ist, daſs sie als p-Diamidosäure mit Orthodiketonen keine Chinoxaline liefert. (Pbl. **14**. 243. DRP. 66 354. 19/12. 91.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Piperazin.* Äthylenoxamid, $C_2H_4(NH)_2.C_2O_2$, wird durch Einw. von Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub und Natronlauge oder metallischem Natrium, in Piperazin übergeführt. Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2—NH—OC \\ | \qquad\quad | \\ CH_2—NH—OC \end{matrix} + H_8 = \begin{matrix} CH_2—NH—H_2C \\ | \qquad\quad | \\ CH_2—NH—H_2C \end{matrix} + 2H_2O.$$

(Pbl. **14**. 167. DRP. 66 461. 15/7. 92.)

C. Stähle, Stuttgart, *Aufschlieſsen, bezw. Löslichmachen von Kakao.* Die enthülsten und von Schale u. Staub gereinigten rohen Kakaobohnen werden zum Zweck der Aufschlieſsung vor dem Rösten der Einw. eines Dampfbades von unter 100° C. unterworfen, das mit mehr oder weniger Ammoniakgas geschwängert ist. Dadurch, daſs der Aufschlieſsungsprozeſs der rohen gereinigten Kakaokerne dem Röstungsprozeſs vorausgeht, ist ein Verlust von Aroma ausgeschlossen, da sich dieses erst beim Rösten entwickelt. Weil ferner die Aufschlieſsungsmittel (W., Ammoniakgas) flüchtig sind, werden dieselben bei der Röstung bereits bei 100° wieder entfernt, es steht somit der freien und vollen Entwicklung des Kakaoaromas bei der Röstung (120—125° C.) nichts im Wege. (Pbl. **14**. 253. DRP. 66 606. 7/8. 91.)

Anilinölfabrik A. Wülfing, Elberfeld, *Darstellung von o-Nitranilin.* Die Darst. von o-Nitronilin aus der im Hauptpatent beschriebenen Dinitroonanilidisulfosäure kann auch in der Weise ausgeführt werden, daſs man an Stelle von Salzsäure

unter Druck verd. Schwefelsäure bei 120—150° anwendet. Die Ausbeute beträgt dabei ca. 75% der Theorie. (Pbl. **14**. 151. DRP. 66 060. 7/4. 92.; Zus.-Pat. zu 65 212. 30/10. 91. — C. **93**. I. 447.)

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Loederburg bei Staßfurt, *Gewinnung von löslichem Kaliummetaphosphat und von Orthophosphat aus demselben.* Das aus Kaliumcarbonat, Chlorkalium oder auf andere Weise dargestellte unl. Kaliummetaphosphat, das auch mit Thonerdephosphat gemischt sein kann, bringt man bei Glühhitze zum Schmelzen und läßt die Schmelze derart rasch erstarren, daß ein Übergang in den krystallinischen Zustand vermieden wird. Es empfiehlt sich, vor oder während der Schmelzoperation etwas Potasche, Soda oder Chlorkalium zuzusetzen, so daß nach derselben ein Gemisch von löslichen Kaliumsalzen der Meta- und Pyrophosphorsäure vorhanden ist. Dieses wasserlösliche Kaliummeta- und -pyrophosphatgemisch wird dadurch in die entsprechenden Orthophosphate übergeführt, daß man seine konz. wss. Lsg. mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Aus dem Gemisch erhält man Monokaliumorthophosphat, wenn man es mit so viel Phosphorsäure in wss. Lsg. erhitzt, daß auf 1 Molekül Kali 1 Molekül Phosphorsäure vorhanden ist. (Pbl. **14**. 306. DRP. 66 976. 29/2. 91.)

P. Römer, Nienburg a. S., *Darstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliumsulfat.* Ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kaliumbichromat wird in wss. Lsg. durch Kalkhydrat (oder Barium- oder Strontiumhydrat) in Kaliumchromat umgesetzt:

$$K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + Ca(OH)_2 = 2K_2CrO_4 + CaSO_4 + H_2O.$$

Die Lsg. wird vom ausgeschiedenen Gips (bezw. Barium- oder Strontiumsulfat) befreit und nach dem Eindampfen und Erkalten mit Kohlensäure gesättigt, wodurch sich Kaliumdicarbonat und schwer lösliches Kaliumdichromat bilden:

$$2K_2CrO_4 + 2CO_2 + H_2O = 2KHCO_3 + K_2Cr_2O_7.$$

Die von dem Dichromat alfiltrierte Lsg. wird weiter, und zwar, falls die Gewinnung der sich entwickelnden Kohlensäure beabsichtigt ist, in geschlossenen Apparaten auf 45—50° Bé. abgedampft; es scheidet sich zunächst noch gelöst gebliebenes Dichromat als Chromat u. schließlich beim weiteren Eindampfen dieser „Endlauge" ein chromathaltiges Carbonat aus. Die Reinigung dieses geschieht entweder in der Weise, daß man dessen kalte und gesättigte wss. Lsg., bezw. die genannte Endlauge mit Kohlensäure sättigt, wobei sich Kaliumdichromat ausscheidet, während das Chromat in Form von Dichromat in Lsg. bleibt, und dann das Dicarbonat durch Erhitzen in das Carbonat überführt, oder daß man aus der Endlauge das Chromat durch alkal. Reduktionsmittel (z. B. Schwefelkalium) als Chromoxyd entfernt. (Pbl. **14**. 208. DRP. 66 533. 15/1. 92.)

P. Näf, Northwich, England, *Darstellung von Plumbaten der Alkali- und Erdalkalimetalle.* Blei oder Bleioxyd wird mit Nitraten und einem großen Überschuß von Oxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle zusammengeschmolzen, so daß fast alles Nitrat in Nitrit umgewandelt wird, und das Blei völlig in Plumbat übergeht Das Verfahren kann auch in der Weise abgeändert werden, daß man einen gut verteilten Luftstrom in geschmolzenes Ätzalkali, das Blei oder Bleioxyd suspendiert enthält, einbläst. (Pbl. **14**. 143. DRP. 66 229. 27/6. 90.)

Ch. Henry, Paris, *Darstellung von phosphoreszierendem Schwefelzink.* Ein amorphes phosphoreszierendes Schwefelzink wird erhalten, wenn man chemisch reines Zinksalz mit chemisch reinem Ammoniak behandelt, den Nd. von Zinkoxydhydrat, ohne ihn von der Fl. zu trennen, in überschüssigem Ammoniak wieder auflöst, die erhaltene Lsg. durch Schwefelwasserstoff fällt und die gewonnene Schwefelverb. in einem Porzellantiegel bei Weißglut brennt. (Pbl. **14**. 243. DRP. 66 605. 5/7. 91.)

E. Placet und **J. Bonnet**, Paris, *Elektrolytische Gewinnung von Chrom.* Man löst ein Chromsalz in so viel W. auf, daß dieses etwa zum fünften Teil gesättigt ist, fügt sodann Stoffe, welche das abzuscheidende Metall chemisch nicht beeinflussen, z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfate oder Chloride, allein oder in Verb. mit organischen Stoffen, z. B. Gummi oder Dextrin bis zur Sättigung hinzu und elektrolysiert dieses Gemisch in kaltem oder warmem Zustande. Dabei muß der Chromsalzgehalt des Bades möglichst konstant gehalten werden. (Pbl. **14**. 178. DRP. 66 099. 5/12. 90.)

C. Moldenhauer, Frankfurt a. M., *Extraktion des Goldes mittels Cyankalium nach Patent Nr. 47 358.* Dem Cyansalz der Alkalien oder alkal. Erden werden Stoffe zugesetzt, die leicht Sauerstoff abgeben, wodurch nicht nur die Extraktion des Goldes beschleunigt, sondern auch der Verbrauch an Cyansalz bedeutend vermindert wird. Derartige Stoffe sind z. B. Ferricyanverbb., mangansaure, übermangansaure, chromsaure Salze. (Pbl. **14**. 269. DRP. 66 764. 17/1. 92.)

A. Friedrich, Lüdenscheid i. W., *Vorbereitung von Aluminiumgegenständen zum Lackieren.* Die Gegenstände werden zunächst in bekannter Weise gebeizt u. sodann kurze Zeit in ein Bad, bestehend aus A., Antimonchlorür, Salzsäure, salpetersaurem Manganoxydul und fein geschlämmtem Graphit getaucht. Hierdurch wird ein metallischer Überzug gebildet, welcher geeignet ist, einen aus A., Sandarak, Schellack und Nigrosin bestehenden Lack aufzunehmen. (Pbl. **14**. 352. DRP. 67 304. 26/8. 92.)

M. H. Lançon, Bienne, Schweiz, *Darstellung von Aluminiumlot.* Das Verf. besteht darin, daſs reines Aluminium geschmolzen, die Oberfläche des geschmolzenen Metalles mit einer Schicht Phosphorsäure, saurem Natriumsulfat, Fluorverbb. oder anderen sauer reagierenden Salzen vollständig bedeckt wird und schlieſslich dem geschmolzenen Metall eine geringe Menge von Kupfer und Zinn oder Kupfer, Wismut, Zink und Zinn oder Kupfer, Antimon, Wismut und Zink oder endlich Kupfer, Antimon, Wismut und Zinn zugesetzt wird. Die prozentische Zus. des Lotes ist verschieden, je nach den zu lötenden Gegenständen. Für Drähte und dünne Gegenstände wird das Lot zusammengesetzt aus reinem Aluminium 95 Teile, Kupfer 1 Teil, Zink 4 Teile. Die 4 Teile Zinn können ersetzt werden durch Wismut 2 Teile, Zink 1 Tl. Zinn 1 Teil. — Für groſse Aluminiumstücke und Aluminiumbleche ist das Lot von folgender Zus.: reines Aluminium 95 Teile, Kupfer 2 Teile, Antimon 1 Teil, Wismut 1 Teil, Zink 1 Teil. Die Zus. kann auch folgende sein: reines Aluminium 60 Teile, Kupfer 13 Teile, Wismut 10 Teile, Antimon 15 Teile, Zinn 2 Teile. (Pbl. **14**. 392. DRP. 66 398. 20/12. 91.)

F. G. Bates, London und **W. R. Renshaw**, Stoke-on-Trent, England, *Überziehen von Eisen und anderen Metallen mit einer Legierung von Blei u. Aluminium.* Das Blei wird zunächst geschmolzen und mit Holzkohlen- oder Ziegelmehlpulver bedeckt; sodann wird nach einander Aluminium, Salmiak, Arsenik, Borax oder Alaun oder ein anderes Flufsmittel und Kryolith dem flüssigen Blei zugesetzt. Die Bleche oder Platten werden gereinigt und hierauf in gewohnter Weise durch das Bad gezogen. (Pbl. **14**. 352. DRP. 67 297. 12/6. 92.)

E. von Brauck, Boppard a. Rh, *Färben von Messing und anderen Metallen.* Das zu färbende Metall wird zunächst in eine Lösung von folgender Zusammensetzung getaucht. Baumwolle wird mit Salicylsäure imprägniert, getrocknet, in konz. Schwefelsäure aufgelöst und sodann mit doppelchromsaurem Kali versetzt. Diese Lsg. wird mit einer zweiten Lsg. vermischt, die aus in rauchender Salpetersäure gel. Messing und Natronsalpeter besteht. Nachdem der zu färbende Metallgegenstand in diese mit W. verd. Lsg. die gewünschte Farbe erhalten hat, wird er in Sodalsg. getaucht, mit W. abgespült und getrocknet. Um ein schönes Rot zu erzielen, legt man den Metallgegenstand während des Färbens zwischen blanke Metallstücke. (Pbl. **14**. 354. DRP. 66 797. 28/5. 92.)

A. Nieske, Chemische Fabrik und Chromwerke, Altherzberg a. d. Elster und Dresden. *Darstellung wasserdichter bezw. feuerfester Cemente.* Wasserdichter Cement wird erhalten, wenn man gewöhnlichen Cement mit etwa 10% essig- oder palmitinsaurer Thonerde vermischt. Soll der Cement mit der Eigenschaft der Undurchlässigkeit gegen W. auch noch die der Feuerbeständigkeit vereinen, so erhält er aufserdem noch einen Zusatz eines Chromoxydmagnesiagemisches, das am besten eine Zusammensetzung von 32—42 Teilen Chromoxyd, 18—22 Teilen Thonerde und 18—20 Teilen Magnesia hat. Dieser Chromcement ist besonders gut zu verwenden zur Herstellung isolierender Wände auf Panzerschiffen, bei Festungsbauten, ferner zur Auskleidung eiserner Geldschränke und Kasten und zu vielen ähnlichen Zwecken.

Diese Cemente können auch als wasserdichte, bezw. wasserdichte und feuerfeste Anstriche benutzt werden. (Pbl. **14**. 209. DRP. 66 524. 6/3. 92.)

J. Robson, Shandon, Southsea, Grafsch. Hants, England. *Darstellung einer Anstrich- und Isoliermasse.* Harzpech wird mit einem Mineralwachs und einem Öl oder Fett, welches dick genug ist, um der M. eine gute Haltbarkeit zu verleihen, gemischt. Die so bereitete Anstrichmasse kann nun entweder direkt auf Metallflächen aufgetragen werden, oder aber man kann dieselbe auch zunächst h. auf Papier, Filz oder ähnliches biegsames Material aufstreichen, welches sodann mit der bestrichenen Seite auf die gegen Feuchtigkeit zu schützenden Gegenstände gelegt wird. (Pbl. **14**. 285. DRP. 66 892. 2/2. 92.)

E. Rauppach und **L. Bergel**, Zauchtel, Mähren. *Leimen mittels Caseïnleims.* Die zu leimenden Flächen werden mit ammoniakalischem Caseïnleim (erhalten durch Vermischen mit reinem Caseïn mit Ammoniak und Erwärmen des Gemisches) bestrichen und getrocknet, hierauf mit Kalkmilch überstrichen und sodann aneinander gepreſst. In der Fuge verbindet sich das Calciumoxyd der Kalkmilch mit dem Caseïn unter gleichzeitigem Freiwerden des Ammoniaks. Das entstandene Calciumcaseat bindet die Flächen ungemein schnell und fest aneinander. (Pbl. **14**. 168. DRP. 66 202. 12/1. 92.)

W. Elbers, Hagen i. W. *Ätzen von Azorot auf Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizaringrün.* Das Verf. des Hauptpatentes, welches sich auf mit Indigo gefärbte Gewebe bezieht, läſst sich auf alle Farbstoffe ausdehnen, welche von Chromsäure in Verb. mit Oxalsäure und Schwefelsäure zerstört werden und doch dabei hinreichend waschecht sind, um eine Passage durch Oxalsäure und Schwefelsäure auszuhalten. Als besonders brauchbar und praktisch wichtig haben sich die Farbstoffe Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizaringrün erwiesen, für welche bisher noch kein Verf. bekannt war, auf mit ihnen gefärbtem Baumwollstoff ein Rot zu ätzen. (Pbl. **14**. 304. DRP. 67 157. 28/5. 92. — Zus.-Pat. zu 55 779. 13/5. 90.; C. **91**. II. 287).

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Färben von Baumwolle mit Nitrosonaphtolen und Dinitrosoresorcin.* Die mit Gerbsäure behandelte (tannierte) Baumwolle wird mit einer angesäuerten Lsg. von β-Nitroso-α-naphtol, α-Nitroso-β-naphtol oder Dinitrosoresorcin braun ausgefärbt, oder es werden beide Behandlungen in einem einzigen Bade vorgenommen. Die Nüance schwankt je nach der angewendeten Menge Säure zwischen Olivenbraun und Kastanienbraun und ist sehr wasch- und lichtecht. (Pbl. **14**. 279. DRP. 66 786. 26/11. 91.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe.* Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 30 357 kann man durch gemeinsame Oxydation von Methylanilin mit primären aromatischen Basen Rosanilinfarbstoffe erhalten. Bessere Resultate erhält man bei Anwendung von Chlormethyl und Anilin, bezw. Toluidin. Man erhitzt zu diesem Zweck z. B. ein Gemisch von salzsaurem o-Toluidin, Toluidin, Chlormethyl, o-Nitrotoluol und Eisenchlorür in einem geschlossenen Gefäſs auf 150°. Nach Beendigung der Rk. wird der Farbstoff nach dem Abblasen der unangegriffenen Öle mit Kochsalz gefällt. (Pbl. **14**. 152. DRP. 66 125. 25/2. 92.)

K. Heumann, Zürich. *Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff.* Während die Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen mittels Kohlenstofftetrachlorid bisher keine technisch brauchbaren Resultate geliefert hat, hat sich gezeigt, daſs bei Anwendung von Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, die Bildung dieser Farbstoffe mittels Kohlenstofftetrachlorid quantitativ erfolgt. Man erhält so aus 150 kg Äthyldiphenylamin, 75 kg $AlCl_3$ und 70 kg Kohlenstofftetrachlorid beim 8-stünd. Erwärmen auf 70—100° 150 kg des bekannten Methyldiphenylaminblaues. 180 kg Diäthylamin, 25 kg $AlCl_3$ und 32 kg Tetrachlorkohlenstoff liefern beim Erhitzen auf 70—110° das sog. Äthylviolett. Ebenso erfolgt die Darstellung des Krystallvioletts aus Dimethylanilin. (Pbl. **14**. 243. DRP. 66 511. 28/1. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. *Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser mittels roter Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren und Diazoverbindungen von Naphtylaminsulfosäuren.* Das Verf. bezieht sich auf diejenigen roten Azofarbstoffe, welche bei der Kombination der 1.4-(α)-Naphtolsulfosäure von Neville und Winther und der 1.5-(α)-Naphtolsulfosäure von Cleve mit den Diazo-

verbb. folgender Naphtylaminsulfosäuren entstehen: 1.5-**Naphtylaminmonosulfosäure** von LAURENT, β-Naphtylaminmonosulfosäure *D* (DRP. Nr. 29 084), β-Naphtylaminmonosulfosäure von BRÖNNER (DRP. Nr. 22 547), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure (DRP. Nr. 39 925), α-Naphtylamindisulfosäure (DRP. Nr. 41 957). Die in üblicher Weise hergestellten Ausfärbungen dieser Farbstoffe werden durch Behandlung mit Chromsäure oder chromsauren Salzen und einer Säure zu Schwarz entwickelt, oder aber die Farbstoffe werden in Gegenwart der Chromsäure in einem Bade auf Wolle ausgefärbt.

Die so auf der Wollfaser erzeugten schwarzen Farbstoffe sind vermutlich Chromlacke von Oxydationsprodukten, welche nicht mehr zur Gruppe der Azofarbstoffe gehören und sich auch nicht mehr in ihre Ausgangsprodukte zurückverwandeln lassen. Sie sind hervorragend licht-, luft- und walkecht. Durch vorherige Nuancierung der roten Azofarbstoffe mit Säuregrün, Säureviolett, Rosanilinblau und anderen Wollfarbstoffen kann man alle Abstufungen von Violettschwarz mit Grünschwarz erzeugen. (Pbl. **14**. 303. DRP. 66 838. 29/3. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. *Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser mittels roter Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren.* Statt der im Hauptpatent genannten Naphtolsulfosäuren läfst sich auch die SCHÖLLKOPF'sche α-Naphtoldisulfosäure (Pat. 40 571), zur Erzeugung roter Azofarbstoffe auf der Wollfaser verwenden, welche sich ebenfalls durch Chromsäure in violett- bis blauschwarze hervorragend echte Farbstoffe überführen lassen. (Pbl. **14**. 304. DRP. 67 240. 21/6. — Zus.-Pat. zu 66 838. 29/3. 92. vorstehend).

Dehnst, Köln-Nippes. *Darstellung indulinartiger Farbstoffe aus Azoverbindungen des Benzidins und Diamidotriphenylmethans.* Im Benzidin sowohl als auch im Diamidotriphenylmethan lassen sich eine oder beide Amidogruppen bei der Einw. von salpetriger Säure und Anilin durch die Amidoazogruppe ersetzen, und man gelangt so zu bis jetzt unbekannten Amidoazokörpern, welche beim Erhitzen mit Anilin und Salzsäure leicht indulinartige Farbstoffe liefern. Die Amidoazokörper haben folgende Zusammensetzung:

$$C_6H_5CH<\begin{matrix}C_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix};$$

$$C_6H_5CH<\begin{matrix}C_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2\\C_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\|\\C_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2\end{matrix}.$$

Die aus diesen Verbb. dargestellten Spritinduline können durch Sulfurieren oder durch Schmelzen mit p-Phenylendiamin wasserlöslich gemacht werden. Das erstere Produkt färbt Wolle in saurem Bade gleichmäfsig blau, das letztere mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grünstichig blau. (Pbl. **14**. 285. DRP. 66 838. 26/11. 90.)

Anilinölfabrik, A. Wülfing, Elberfeld. *Partielle Reduktion von Dinitroverbindungen.* Durch Einw. saurer Reduktionsmittel ist es bisher nicht gelungen, aus Dinitrokörpern die Nitroamidoverbb. herzustellen. Dies gelingt jedoch, wenn man durch Beschränkung von Säure und W. dafür Sorge trägt, dafs der zunächst gebildete Nitroamidokörper ungelöst bleibt und so der weiteren Einw. des Reduktionsmittels entzogen wird. Das Verf. besteht darin, dafs die m-Dinitroverbb. mit 31,2% konz. Salzsäure oder mit den entsprechenden Mengen 30%ig. Essigsäure oder 45%ig. Schwefelsäure unter allmählichem Zusatz von 3,2 Mol. feinem Eisenpulver für 1 Mol. Dinitrokörper erwärmt, statt des bisher für solche Reduktionen mit Eisen und Säure gebräuchlichen starken Überschusses an W., aber nur etwa 6 Mol. W. für 1 Mol. der Dinitroverb. gleichzeitig in einer für die Regulierung der Rk. geeigneten Weise zugesetzt werden. Die Reaktionsmasse enthält neben dem Eisenrückstand das Nitramin, unveränderte Dinitroverb. und bis zu 1% Diamin; der Nitroamidokörper wird durch Auslaugen mit heifsem Bzl., Toluol etc. rein erhalten. (Pbl. **14**. 326. DRP. 67018. 23/9. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 23. Mai 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. No. 24. 14. Juni.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Em. Bourquelot, *Ein lösliches Ferment, das Trehalose in Glykose spaltet.* Vf. fand dasselbe zum ersten Male in Aspergillus niger. Man kultiviert den Pilz auf RAULIN'scher Fl.; sobald derselbe reichlich fruktifiziert, wird er mit Sand verrieben, mit A. von 95° entwässert und im Vakuum getrocknet, dann verreibt man die M. mit W., um das Ferment zu l., und fällt die filtrierte Fl. mit A. Der Nd. wird mit A. ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Will man nur eine Lsg. des Fermentes haben, so hebert man die Kulturflüssigkeit ab, wenn der Pilz in voller Fruktifikation ist, und ersetzt sie durch W., in dem sich das Ferment auflöst. Das Ferment spaltet Trehalose in Glykose (Dextrose):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6,$$

die Trehalose ist also eine Diglykose. Läfst man gleichzeitig und unter denselben Umständen das Ferment auf gleiche Mengen von Trehalose aus Trehala und aus Pilzen einwirken, und verfolgt man den Vorgang am Polarisationsapparat, so ergiebt sich, dafs der Vorgang in beiden Fällen derselbe ist, woraus die Identität beider Zucker folgt. Andere Fermente, wie Invertin, Diastase, Emulsin, wirken auf Trehalose nicht spaltend. Dagegen wirkt das Aspergillusferment nicht blofs spaltend auf Trehalose sondern auch, wie Vf. schon 1883 nachgewiesen hat, spaltend auf Maltose. Um zu prüfen, ob beide Wirkungen durch ein und dasselbe Ferment hervorgebracht werden, oder ob das Aspergillusferment ein Gemisch von zweien sei, wurde zunächst versucht, dasselbe durch fraktionierte Fällung mit A. zu zerlegen, indes ohne Erfolg. Von 53° an wird die Aktivität der Fermentlösung gegen Trehalose geringer und erlischt bei 63°. Dagegen bleibt die Aktivität gegen Maltose bis 64° voll bestehen und vermindert sich dann, um bei 74—75° zu erlöschen. Man mufs hieraus schliefsen, dafs die Lsg. zwei bestimmte Fermente enthält, die Vf. als *Maltase* und als *Trehalase* bezeichnet. (Cr. **116**. 826—28. [17/4.*].) SACHSSE.

P. Schuppan, *Die Bakteriologie in ihrer Beziehung zur Milchwirtschaft.* Vf. bespricht zuerst den Bakteriengehalt der Milch, die schnelle Vermehrung der Keime beim Aufbewahren derselben und wendet sich dann zu den bekannten Prinzipien, die für die Herstellung einer Dauermilch erforderlich sind. Milch, welche $1^3/_4$ Stdn. lang im Dampf von 102° C. sterilisiert worden war, hielt sich 55, bezw. 59 Tage, nach dieser Zeit aber zeigte sie Veränderungen, die, wie der Vers. lehrte, durch die Thätigkeit von Mikroorganismen hervorgebracht waren. Verss. mit sterilisierter Milch der verschiedensten Provenienz, aus den verschiedensten Apparaten, in offenen und geschlossenen Flaschen, ferner in Flaschen, deren Stopfen nach der Sterilisation unter Luftabschlufs verschlossen wurden, haben gelehrt, dafs entwicklungsfähige Mikroben den Sterilisationsprozefs der Milch leicht überstanden hatten. Die Filtration der Milch durch zusammengepreſste Schwämme wirkt reinigend auf sie ein und macht sie zur Sterilisation sehr geeignet. Mit der grofsen Menge des Milchschmutzes werden vielleicht gerade die gefährlichsten Mikroorganismen zurückgehalten. Allein die tägliche Reinigung der Schwämme, 3-stünd. Auskochen, Trocknen mit Hilfe der Zentrifuge, ist

eine schwierige, so daſs in der BOLLE'schen Molkerei jetzt Kiesfilter, ähnlich denen der bekannten Milchversorgungsanstalt Kopenhagens (Kjobenhavns Maelkeforsyning) eingeführt sind. Dieser *für die Milchfiltration bestimmte Kies* wird nach wiederholtem Durchsieben in sd. W. gebracht, mit Salzs. behandelt, dann gründlich eine Reihe von Malen gespült, bis die saure Rk. verschwunden ist, und schliefslich bei 130° $1^1/_2$ St. sterilisiert. Er wird auf einer sogenannten Klapper (Getreidereinigungsmaschine) von Staubteilen etc. befreit. Ein Filtergefäfs besteht aus einem 60—70 cm hohen konischen Gefäfs, Durchm. am Boden ca. 45 cm, am oberen Teile 55 cm. In dasselbe werden drei Siebsätze von 8—10 cm Höhe gebracht, die gegen die Gefäfswandung hin durch Gummiringe abgedichtet sind. Der gröbste Kies kommt auf das unterste Sieb, der feinste auf das oberste. Dann folgt ein Metallring, über welchen leinene Tücher gespannt sind, um die durch die Milchströmung in die Höhe gehobenen Kiesteilchen zurückzuhalten. Die Milch tritt durch ein Abfallrohr über dem Boden des Gefäfses ein und fliefst, die Tücher durchdringend, oben ab. Eine Abnahme des Fettgehaltes zeigt eine solche durch Kies filtrierte Milch nicht; ebensowenig eine Veränderung im Aschengehalte; ihr Bakteriengehalt war in einem Falle um 48,6%, in einem zweiten um 38% vermindert. Nach der jedesmaligen Benutzung des Filters wird der Kies mit W. gewaschen und mit 10%iger Natronlauge behandelt (3 Stunden lang), nachher bis zum Verschwinden der alk. Rk. mit W. gewaschen, sodann wie oben weiter verfahren. Die Leistungsfähigkeit eines Filters beträgt 4000 l pro Stunde.

Schliefslich weist Vf. noch auf die durch Verss. erwiesene Möglichkeit der Gewinnung von Butter aus sterilisiertem Rahm, bezw. aus dem aus sterilisierter Milch zentrifugierten Rahm hin. Auch konnte sich die Durchführbarkeit der teilweisen Sterilisierung, jedenfalls Abtötung der gefürchteten pathogenen Bakterien, an einer bestimmten Käsesorte erweisen lassen. (CBk. **13**. 527—31. 555—59. Berlin. Bakteriol. Lab. der BOLLE'schen Meierei.) PROSKAUER.

O. Voges, *Über das Wachstum der Cholerabacillen auf Kartoffeln.* Vf. versuchte das Wachstum der Choleravibrionen auf gewöhnlicher, leicht sauer reagierender Kartoffel (rote Rosenkartoffel), auf welcher weder bei Brüttemperatur, noch bei Zimmerwärme eine Entw. zu beobachten war, u. nachdem dieselbe mit NaCl- (1—5%), Soda- und Ätznatronlsgg. ($^1/_4$—1%) in dest. W. imprägniert war. Das günstigste Wachstum der Cholerabacillen findet bei 2—3% Kochsalzlsg. statt; ein annähernd ähnlich günstiges Resultat ergiebt ein $^1/_4$—$^1/_2$% Sodazusatz. Dasselbe leistet nur ein $^1/_2$—$^3/_4$% Natronlaugenzusatz, jedoch ist die Kartoffel etwas weniger brauchbar als die Sodakartoffel. Das Gedeihen tritt nicht nur bei 37° C., sondern schon bei 20°, wenn auch etwas langsamer, ein. Bei Benutzung der entsprechenden Kaliumverbb. und von Magnesiumchloridlsg. zeigte es sich, daſs die Kaliumcarbonatkartoffeln im Brütofen ein mittelkräftiges Gedeihen, am besten bei 0,5%, bei 20° ein sehr unsicheres Wachstum hatten. Ätzkalikartoffeln lassen ein sehr langsames Wachstum aufkommen, am besten bei $^1/_4$% sowohl im Thermostaten, wie bei Brüttemperatur. Kaliumchlorid läfst nur bei Brüttemperatur, am besten in 2%iger Lsg. eine Vermehrung der Cholerabakterien zu. Chlormagnesiumkartoffeln bleiben steril.

Ersetzt man in der Fleischwasserpeptongelatine die Natriumsalze durch Kalium, so ist das Wachstum darauf weniger lebhaft, und die Verflüssigung eine langsamere, als auf der Natriumgelatine. Dasselbe war beim Milzbrand zu beobachten, dagegen konnte für Typhus und Bakterium coli kein Unterschied im Wachstum auf den beiden Gelatinesorten festgestellt werden. Es geht demnach hieraus hervor, daſs für die Fleischwasserpeptongelatine Zusätze von Chlornatrium und Soda denen von Chlorkalium u. Kaliumcarbonat vorzuziehen sind. (CBk. **13**. 543—50. 24/4. [Aus d. Kiel. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

F. Rohrer, *Versuche über die antibakterielle Wirkung des Oxychinaseptols*

(Diaphtherin). Über das Diaphtherin ist bereits von EMMERICH und KRONACHER (92. II. 371. 585) günstig berichtet worden. Vf. bestätigt die Resultate EMMERICH's, da das Oxychinaseptol eine hervorragende, entwicklungshemmende Einw. auf Reinkulturen und Mischkulturen von Eiterbakterien, sowie auf Milzbrand zeigte. Die 1%ige Lsg. hemmte schon bei Zusatz von 2—4 Tropfen zu 9—12 ccm Bouillon die Entw. von Staphylococcus pyogenes aureus; Mischkulturen aus Ohreiter wurden bei Zusatz von 3—4 Tropfen zur gleichen Bouillonmenge ebenfalls im Fortkommen gehemmt. Gegen Milzbrand erwiesen sich Lsgg. von 1% und 0,5% Oxychinaseptol bei Zusatz von 1—4 Tropfen zu 12—14 ccm Bouillon als antiseptisch. (CBk. 13. 551—54. 24/4. [4/3.] Zürich. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Felix Klingemann, *Über eine in der Natur vorkommende stickstoffhaltige Säure.* Die von STAHLSCHMIDT beschriebene *Polyporsäure*, $(C_9H_7O_3)_n$, welche in gewissen, zur Gattung der Polyporeen gehörigen Pilzen, die an kranken Eichen vorkommen, enthalten ist, konnte nicht wieder gewonnen werden, da der Pilz, aus dem sie stammt, nicht aufgefunden wurde. — Aus dem unechten Feuerschwamm, Polyporus igniarius, wurde eine von dieser verschiedene Säure erhalten, die, ebenso wie ihre Salze, amorph ist; sie ist sehr hygroskopisch, in den bekannten Lösungsmitteln unl., in Alkalien mit tiefbrauner Farbe l. Konstante Zus. der Salze konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zus. der Säure führt zu den Formeln $C_{35}H_{39}N_3O_{16}$ oder $C_{36}H_{39}N_3O_{16}$. (A. 275. 89—91. 20/4. Bonn. Pharmakol. Inst.) BODLÄNDER.

E. E. Ewell u. **H. W. Wiley**, *Einige Produkte der Cassava.* Die Wurzeln der in Florida wachsenden süfsen Cassava, Jatropha manihot oder Aipi, sind sehr reich an Kohlehydraten, arm an Eiweifsstoffen und Mineralsubstanzen und eignen sich deshalb sehr gut zum Anbau als Futterpflanze auf armen Böden. Die abgeschälte Wurzel enthält:

W.	Ätherextr.	Eiweifskörper	Stärke	einsch. Zucker	Faser	Asche	Unbestimmt
63,30	0,17	0,64	30,98		0,88	0,51	5,52

Der Rohrzuckergehalt ist ziemlich grofs und steigt bis zu 17% der Trockensubstanz. Die Menge der Pentosane im lufttrocknen Material beträgt 3,92%. — Die sogenannte giftige Cassava enthält viel Blausäure und ist deshalb erst nach dem Kochen als Futterpflanze geeignet; die süfse Cassava enthält 0,015% der frischen Wurzel an *Blausäure.* Ungünstige Wirkungen derselben auf das Vieh sind bisher nicht hervorgetreten; durch Brühen der Wurzeln könnte jeder Gefahr vorgebeugt werden. Die Asche enthält 41,72% K_2O, 15,58% P_2O_5, 10,63% CaO, 7,36% MgO, 7,15% Sand, 9,15% CO_2. Aufser als Futterpflanze würde sich die Cassava gut zur Fabrikation von Stärke, Maltose u. Alkohol eignen. (AmCh. 15. 284—89. April. U. S. Dep. of. Agric.) BODL.

Paul Jaccard, *Einfluſs des Gasdrucks auf die Entwicklung der Pflanzen.* Unter vermindertem Luftdrucke kann das Wachstum mehrfach gröfser sein als unter gewöhnlichem Luftdrucke, ebenso findet bei verstärktem Druck eine Beschleunigung des Wachstums statt, die aber nicht so beträchtlich ist, wie die bei vermindertem Drucke. Stellt man das Ganze durch eine Kurve dar, so ist also das Wachstum bei normalem Drucke von zwei Maximis eingeschlossen, einem bei niederem und einem bei höherem Drucke, von denen aber das Maximum bei niederem Drucke gröfser ist, als das Maximum bei höherem Drucke. Läfst man die Pflanzen unter vermindertem Drucke in einer sauerstoffreichen Atmosphäre wachsen, so dafs der Partiärdruck des Sauerstoffs derselbe bleibt, wie in normaler Luft, so hat man ebenfalls eine Wachstumsbeschleunigung. Obwohl also die Sauerstoffspannung einen Einfluſs auf die Wachs-

tumserscheinungen hat, übt doch auch der absolute Druck eine deutliche Wirkung (Cr. **116**. 830—33. [17/4.*]). SACHSSE.

N. Zuntz, *Die Ernährung des Herzens und ihre Beziehung zu seiner Arbeitsleistung.* Vf. berechnet als gesamte Herzarbeit 79 kgm für die Minute beim Pferde. Die Tagesarbeit des menschlichen Herzens ist auf 20 000 kgm zu schätzen, nicht auf 70 000, wie das von anderer Seite geschah. (Deutsche med. Wochenschr. 1892; CPh. **7**. 22—24. 10/4.) SACHSSE.

Barthe und **G. Ferré**, *Physiologische Wirkung einiger cyanhaltiger organischer Moleküle.* Vff. haben die physiologische Wirkung des Methylcyantricarballylats (I), Methylcyansuccinats (II) und des Methylcyanacetats (III) geprüft:

I	II	III
$CH_2.CO_2.CH_3$ $\vert$ $C<\begin{matrix}CN\\CO_2.CH_3\end{matrix}$ $\vert$ $CH_2.CO_2.CH_3$	$CH<\begin{matrix}CN\\CO_2.CH_3\end{matrix}$ $\vert$ $CH_2.CO_2.CH_3$	$CH_2<\begin{matrix}CH\\CO_2CH_3\end{matrix}$

Das Molekulargewicht dieser Körper nimmt von I nach III hin ab. III enthält noch zwei weiter substituierbare H-Atome des Methans, II noch ein Atom und III keins mehr. Physiologisch wirkt III am stärksten, dem reinen Cyan am ähnlichsten. II steht in der Mitte, und I hat gar keine toxische Wirkung mehr. Die toxische Wirkung des Succinats und Acetats war dieselbe. Die Tiere wurden betäubt, Säuger speziell bei zunehmender Respirationsfrequenz und steigender Diurese, sie kamen auch häufiger mit dem Leben davon als Frösche, außerdem zeigte sich bei ihnen eine am Geruch der ausgeatmeten Luft erkennbare Ausscheidung der Gifte durch die Lungen. (Arch. de physiol. [5.] **4**. 3. 488; CPh. **7**. 12—13. 8/4.) SACHSSE.

Jules Jean, *Einfluſs der Antiseptica auf die Milch. Einfluſs der Borsäure auf die peptische Verdauung.* Nach STOKES' Beobachtungen im Januar und Februar enthält die frische Milch in England 0,2% freie Milchsäure und wird sauer bei ca. 0,4% freier Säure. Durch Abkochen der Milch kann man die Säuerung 20 Stdn. länger hintanhalten, ebenso durch Zusätze von Konservierungsmitteln. Zusätze von 2‰ Na_2CO_3, 1% konz. Salicylsäurelsg., 1—2‰ Borax, 1—2‰ eines Gemisches von H_3BO_3 und $Na_2B_4O_7$ rufen denselben Effekt wie das Abkochen hervor. Am besten wirkt Borsäure, obgleich diese den Säuregrad der Milch erhöht. Nach Ansicht Vf. sind die Beobachtungen von STOKES noch nicht beweisend, weil seine Versuche sich auf die Wintermonate Januar u. Februar beschränken. Vom September bis November tritt die Säuerung der Milch bekanntlich weit schneller ein, was die Landwirte auf das gefallene Laub zurückführen, welches die Kühe begierig fressen. — LEFFMANN und BEAM konnten einen nachteiligen Einfluſs der Borsäure auf die diastatische Wirkung des Malzextraktes nicht nachweisen, und O. HEHNER fand, daſs selbst eine Dosis von 3 g H_3BO_3 ohne Einfluſs auf die eiweiſslösende Wirkung des Pepsins ist. Dies beweist indes noch nicht, daſs H_3BO_3 bei wiederholter Einnahme in geringen Mengen unschädlich für die peptische Verdauung ist. (Ind. laitière; RFa. **6**. 139—43. HEFELMANN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. B. Lehmann, *Hygienische Untersuchungen über Bleichromat.* (Teilweise unter Mitwirkung von M. SCHÖPPE und LEO KERN.) Zunächst giebt Vf. eine Zusammenstellung über die Verbreitung des chromsauren Bleies als Farbe für Gebrauchsgegenstände. Die Unters. von 80 verschiedenen Gebrauchsgegenständen, aus

Würzburger Detailgeschäften angekauft, wurde in der Weise ausgeführt, daſs das Objekt mit h. Kalilauge behandelt, ein Teil der Lsg. mit H_2S auf Blei (Überführung des PbS in $PbSO_4$) und ein anderer Teil mit H_2O_2 und H_2SO_4 auf Chromsäure geprüft wurde. Ferner bestimmte Verfasser in einzelnen Gegenständen (Kattunzeugen, Garnen, Baumwolle) das Bleichromat quantitativ. Gelbe Zündschnur enthielt auf 100 m 86,95 g Pb, selbst Federhalter waren bleichromathaltig. Hierauf studierte Vf. die Löslichkeit des $PbCrO_4$ u. fand, daſs von dest. W. nur Spuren, von Würzburger Leitungswasser etwas mehr Chromsäure aufgenommen wird. Sehr viel CrO_3 wird von HCl, je nach dem Grade ihrer Konzentration, gelöst, sehr wenig von konz. Essig, viel von verd. Sodalsg. und nur Spuren davon durch starke Kochsalzlsg.

Nach einer Litteraturangabe über die Giftigkeit des Bleichromats setzt Vf. seine eigenen Verss. zur Aufklärung der Bleichromatwirkung auf Tiere auseinander und schlieſst folgende praktische Folgerungen daran an.

1. Die bisherigen Angaben der menschlichen Kasuistik über eine hohe Giftigkeit des Chrombleies bei einmaliger Einverleibung kleiner Dosen sind schwer zu verstehen und mindestens nur teilweise auf diesen Körper zu beziehen. Es ist bewiesen, daſs 0,1 g Bleichromat beim Erwachsenen ganz wirkungslos bleibt, nach den Ergebnissen der Verss. an Tieren kann man sogar das einmalige Einverleiben von 1 g für höchst wahrscheinlich absolut ungefährlich halten. Bei Hund, Katze und Kaninchen ist diese Dose stets wirkungslos. Es wird also Chromblei künftig wahrscheinlich in forensischen Fällen nicht anders, wie jedes andere swl. Bleisalz behandelt werden müssen. Besondere Verss. an jungen Tieren behält sich Vf. noch vor. — 2. Gerade wie alle anderen swl. Bleisalze verursacht Bleichromat an Menschen und disponierten Tieren (leicht an Hunden u. Katzen, schwer oder gar nicht an Ziegen u. Kaninchen) eine chronische Bleivergiftung. Dieselbe ist an Katzen schon in 10—14 Tagen hervorzubringen u. verläuft hier, ohne daſs irgend ein Einfluſs der Chromsäure auf das Vergiftungsbild hervortritt. Letzteres ist auch beim Menschen der Fall, höchstens könnte man das häufige Erbrechen und die anderen Symptome erheblicher Verdauungsstörungen darauf beziehen. Die gelbliche Hautfärbung ist schon von TANQUEREL DES PLANCHES als häufiges Symptom bei Bleikranken beschrieben. — 3. Im Interesse der Arbeiter ist die Verwendung von Bleichromat in der Industrie möglichst zu beschränken. Schon bei der Darst. ist nicht nur das verwendete Kaliumdichromat und Bleiweiſs, sondern auch das erhaltene Bleichromat als giftig zu betrachten. Die deutschen gesetzlichen Bestimmungen über seine Verwendung zu Spielwaren sind genügend streng, dagegen ist schweres Bedenken zu erheben, gegen die Färbung von Tapeten, Möbelstoffen, Vorhängen, Kleidern, Garnen und Lunten mit diesem Stoffe. Zahlreiche Analysen haben gezeigt, wie weitverbreitet noch die Verwendung dieses Farbstoffes ist, und wiederholt ist die Erfahrung gemacht, daſs Arbeiter durch Verwendung desselben in der Textilindustrie erkrankten. Auch dem Verarbeiter mit Bleichromat gefärbter Stoffe und dem Träger derselben droht Gefahr. Das Chromblei verhält sich bezüglich der chronischen Vergiftung keineswegs anders, wie andere Bleisalze. Es ist überall da zu vermeiden, wo die Gefahr vorliegt, daſs es durch ungenügende Fixierung auf seiner Unterlage in den menschlichen Körper gelangen kann. — 4. Mit Bleichromat imprägnierte Kleider brennen besonders gut, weshalb die Verwendung des „grellgelben Maskenstoffes“ dadurch noch in weiterer Beziehung als unzweckmäſsig erscheint.

„Zur Zeit ist das Bleichromat nach SCHULER's Mitteilungen nicht leicht in der Textilindustrie ersetzbar. Würde man aber ein Verbot seiner Verwendung erlassen, so würde die unermüdliche Teerfarbenindustrie alsbald Mittel zum vollkommenen Ersatze finden, wenn uns heute solche fehlen sollten.“ (AH. 16. 315—52. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

John Sebelien, *Über die angebliche Konservierung der Milch in Norwegen mittels Borsäure.* WEIGMANN hatte in seinem Buche über die Milchkonservierung (92. II. 1083) die Vermutung ausgesprochen, daſs in Schweden und Norwegen noch das Konservieren der Milch mittels Borsäure vielfach gebräuchlich sei. Nach Erfahrung des Vfs. und eingezogenen Erkundigungen ist dies in Norwegen jedenfalls nicht der Fall. (ChZ. 17. 544.) MUHLERT.

Zörkendörfer, *Über die im Hühnerei vorkommenden Bakterienarten nebst Vorschlägen zu rationellen Verfahren der Eierkonservierung.* Zunächst stellten Vers. mit Farbstofflsg. (Eosin) fest, daſs dem Eindringen von Fll. in das Ei zwar eine überall gleichmäſsig konsistente Schale einen gewissen Widerstand entgegensetzt, daſs es aber auch weniger dichte Stellen giebt, wahrscheinlich bei jedem Ei, gewiſs aber bei den meisten, an welchen Fll. leicht einzudringen vermögen. Häufig lassen sich solche weniger widerstandsfähige Stellen äuſserlich durch einen etwas mattgrauen Farbenton erkennen; manche Eier haben davon ein ganz marmoriertes Aussehen. War es dem Vf. auch nicht gelungen, Bakterien aus einer Bouillonkultur mit Hilfe erhöhten Druckes durch die Schale in das Ei hinein zu pressen, so zeigten doch wieder andere Vers., daſs Bakterien selbständig durch die Schale hindurch in das Ei eindringen können, und daſs diese Einwanderung meist an einzelnen Stellen erfolgt.

Was nun die Bakterienarten, die sich in den faulen Eiern fanden, anbetrifft, so wurden einige Spezies häufig, andere nur einmal darin angetroffen; auch ist bemerkenswert, daſs Eier von einer Lieferung häufig dieselben Bakterien enthielten, während in neuen Lieferungen wieder ganz andere vorkamen. Dies weist wohl auf eine gemeinsame Infektion der von demselben Orte stammenden Eier hin. Die häufiger eintretenden Bakterienarten gehören zwei groſsen Gruppen an: nämlich den H_2S-bildenden u. den einen grünen u. fluoreszierenden Farbstoff erzeugenden Arten. Vf. beschreibt 16 solcher Bakterien genauer, die alle strenge Aëroben sind.

Was schlieſslich die Konservierung der Eier anbetrifft, so läſst sich eine solche schon durch 1—2-tägiges Erhitzen auf 50° C. wohl erreichen, bei welcher die schon im Ei befindlichen oder der Eischale anhaftenden Bakterien getötet werden, ohne daſs das Ei eine Veränderung erleidet. Werden diese Eier dann an einem trocknen Orte aufbewahrt — da feuchte Luft einen begünstigenden Einfluſs auf die Eifäulnis ausübt —, so lieſsen sich auch durch diese Maſsnahme gute Erfolge erzielen. Am geeignetsten ist aber das Verfahren, welches auf Entziehung des Sauerstoffes, welchen die eierverderbenden Bakterien zu ihrem Wachstum nötig haben, beruht. Das bereits übliche Einlegen in Kalk hat den Nachteil, daſs die Eier einen unangenehmen Geschmack annehmen. Vf. hat bei seinen Verss. den luftdichten Abschluſs der Luft durch Lack oder Firnis hergestellt, nachdem er die Eier mit den eierverderbenden Bakterien geimpft hatte. Eine Anzahl mit denselben Bakterien geimpfter Eier lieſs er zur Kontrolle unlackiert. Während nun letztere in wenigen Tagen bis zu einer Woche schlecht wurden, blieben die lackierten Eier selbst nach zwei Monaten gut; sie wurden weder im Aussehen, noch im Geruch oder Geschmack verändert. (AH. 16. 368—401. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

D. Crispo, *Über eine neue Frage in der Nahrungsmittelanalyse.* Um *Backwaren* die geschätzte lockere Beschaffenheit zu verleihen, setzen belgische Bäcker häufig mehr oder weniger Seife zum Teig. Vf. hat im Auftrage eines Bäckervereins Versuchsreihen über den Nachweis der Seife in derart verfälschten Backwaren angestellt, ohne zu dem gewünschten Resultate zu gelangen. Die Bäcker lösen Seife in sehr wenig W. und schlagen daraus unter Zusatz von Nelkenöl oder dgl. einen Schaum, den sie zum Teige hinzugeben. Die Backwaren aus geseiftem Teige reagieren wie normales Brot sauer und enthalten keine unveränderte Seife mehr, die sich durch W. oder A. dem Brote entziehen lieſse. Allem Anscheine nach erleidet die Seife eine

doppelte Zers., als deren Endprodukt Oleate der alkal. Erden auftreten. Weder die Bestimmung der freien Säuren im Fett der Backwaren, noch die Bestimmung von K oder Na in der Asche derselben ergaben diagnostisch verwertbare Zahlen. Vielleicht verdampfen die Fettsäuren aus der Seife beim Backprozefs. — Zur Lsg. dieser wichtigen Frage fordert Vf. auf. (RFa. **6**. 137—39. [Assoc. Belge des chimistes*].)
HEFELMANN.

F. J. Herz, *Fälschungen in Deutschland.* Milchfälschungen wurden in der Molkereistation Memmingen häufig beobachtet, nur wenige Fälle gelangten indes zur gerichtlichen Entscheidung. Vf. liefert Belege dafür, dafs auf die *Entnahme der Probe* im Stall die allergröfste Sorgfalt verwendet werden mufs, wenn dieselbe entscheidend sein soll. In einem Stalle wurden 4 Kühe morgens stets von einem betagten, schwachen Manne gemolken, der 2 Stunden auf das Melken verwendete, abends dagegen von einer kräftigen Magd, welche das Melken in weit kürzerer Zeit erledigte. Morgens wurde stets auffällig geringere Milch erhalten als abends. Als dagegen die kräftige Person auch morgens das Melken übernahm, wurde eine normale Morgenmilch ermolken. Aus diesen Beobachtungen zieht Vf. den Schlufs, dafs die Zitzen der Kühe bei lange dauerndem Melken durch schwächliche Personen erlahmen und minderwertige Milch liefern, u. dafs das Ausmelken der Kühe nur kräftigen Personen übertragen werden darf. (RFa. **6**. 129. Memmingen.) HEFELMANN.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Im Dezember 1892 erwiesen sich als gefälscht: *Milch, Schweineschmalz, Essig, Gewürze, Kaffee, Drogen.* Präparierter *Weizen* war mit Na_2SO_3 gebleicht, gesalzener *Fisch* mit Borsäure konserviert. — *Pfeffer* enthielt 50% Weizenmehl, Buchweizenmehl, Schalen, *Ingwer* 25% Reismehl, *Senf* 40,70% Weizenmehl, Reismehl und Curcuma, *Zimmt*, Schalen, Ingwer, Pfeffer etc., *Gewürznelken* ähnliche Beimengungen. — Im Januar 1893 waren verfälscht: *Milch, Butter, Olivenöl, Essig, Gewürze, Melasse, Honig, Kaffee, Zuckerwaren, Drogen*, im Februar 1893: *Milch, Schweineschmalz, Gewürze, Essig, Olivenöl, Weinstein, Platanenzucker, Kochpulver, Platanensirup, Kaffee, Drogen.* (RFa. **6**. 130—31. Boston.) HEFELMANN.

C. A. Lobry de Bruyn, *Fälschungen in Holland. Butter.* Von allen Proben wurden die REICHERT-MEISSL'schen Zahlen mit den oleorefraktometrischen Resultaten verglichen. Eine Übereinstimmung wurde nicht immer beobachtet, weshalb Vf. das Verf. der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren bevorzugt. — *Rosinenessig* ergab sich als Holzessig. — *Schmierseife* war mit 5,7% Mehl und 3% Mineralstoffen gefüllt. — *Schmieröl* bestand aus 25% Pflanzenöl und 75% schlechtem Mineralöl. — *Schiffslacke* erwiesen sich als Gemische aus Pech und Teer mit Colophar, Arsenik-, Kupfer-, Quecksilberverbb. — *Bleiweifs*, das früher fast stets 13% CO_2 zeigte, ergab nur 9,1% CO_2. (Da Bleiweifs neuerdings vielfach mit $CaCO_3$ verfälscht wird, so kann der CO_2-Gehalt nicht als Wertmesser gelten. D. Ref.) — *Zinkweifs* enthielt $PbSO_4$. — *Leder* waren vielfach zu schwach gegerbt. — *„Wollstoffe"* enthielten häufig Baumwolle. — *Butter.* Alle Proben erwiesen sich als Naturbutter und enthielten über 84% Butterfett. — *Regenwasser* an der Meeresküste enthielt 200—400 mg NaCl pro Liter, Wasserleitungswasser von demselben Orte bis 350 mg NaCl pro Liter. Durch den Wind wird das NaCl-haltige Meerwasser verstäubt und gelangt so in den Regen u. mit diesem in die Trinkwässer. Ein Regenwasser enthielt gel. Zn. — *Pflanzliche Schmieröle* zeigten bis 2,2% freie Säure, als Ölsäure berechnet. *Spermacetiöl* war mit 40% Mineralöl verfälscht. *Mineralöl* entflammte unter 225°. — *Zinkweifs* enthielt 25% Bleiweifs. *Zinkgrau* ergab 84 bis 96% Zn; eine Probe war ein Gemisch aus GRIFFITH's Zinkweifs mit Zinkgrau. — *Papier* enthielt zu viel Mineralstoffe. — *Endivien-, Spinat- u. Krautkonserven* waren Sn-haltig, *Suppenkonserven* von sehr geringem Nährstoffgehalt. (RFa. **6**. 131—32. Amsterdam. Marine-Lab.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

Oskar Liebreich, *Adeps lanae, ein unvollkommen gereinigtes Wollfett.* Vf. wendet sich gegen einige Bemerkungen in der Arbeit von MENTE (S. 661). Eine wesentliche Anforderung, welche wir an ein gereinigtes Wollfett zu stellen haben, ist die, dafs es aus Cholesterinäthern bestehe. Für die therapeutische Anwendung ist jedoch der mehr oder minder starke Gehalt an Cholesterin oder Isocholesterin von keinem Nachteil; dagegen dürfen freie Fett- oder gar Mineralsäuren u. ebenso auch nicht Dinge unbekannter Natur vorhanden sein, die nicht als aus Cholesterinäthern bestehend nachgewiesen werden können, besonders wenn sie zu einer schnellen Zers. des sonst so stabilen Materials führen. Das von MENTE benutzte „reine Wollfett", bezeichnet als Adeps lanae, ist als ein unvollkommen gereinigtes Wollfett zu betrachten. Auch die Gründe, worauf MENTE den Alkoholgehalt des Wollfettes gründet, sind nicht richtig, da das Destillat mit Jod kein Jodoform, sondern ein anderes Jodprod. gab. SPIEGEL hat ferner nachgewiesen (s. nachst. Referat), dafs der von MENTE angeführte Unterschied der leichteren Verseifung von Lanolinum anhydricum in Benzinlsg. durch wss. Natronlauge gegenüber der Verseifung von Adeps lanae nicht stimmt. Vf. führt Beweise dafür an, dafs Adeps lanae ein unvollkommen gereinigtes Produkt sei, denn es ist z. B. stark chlorhaltig und besitzt einen höheren Gehalt an freier Säure, als das Lanolinum anhydricum. (PZtg. 38. 235—36. 15/4. Berlin.) PROSKAUER.

L. Spiegel, *Zur Verseifung von Wollfetten.* Vf. hat die Vers., welche MENTE (S. 661) zur Verseifung des Wollfettes ausgeführt hatte, wiederholt. Zunächst ergab sich, dafs man eine Natronlauge von der von MENTE angegebenen Stärke nicht zu erhalten vermag. Die Handelsnatronlauge ist nur 40-grād. (B.) und die höchste Konzentration, die man durch Auflösen von reinem NaOH in dest. W. zu erreichen vermag, beträgt 42° B. Vf. zeigt ferner, dafs beim MENTE'schen Verf. die verschiedenen Wollfette in ganz unregelmäfsiger Weise angegriffen werden, dafs die von MENTE auf Grund eines mit erheblichen Fehlerquellen behafteten Vers. aufgestellte Unterscheidung zwischen Lanol. anhydricum und Adeps lanae unhaltbar ist, u. dafs auch speziell dem von diesem Autor als Grund für die angeblich leichtere Verseifbarkeit des ersteren gegenüber Adeps lanae angeführten Alkoholgehalt des Lanol. anhydric. ein solcher Einfluſs nicht zugeschrieben werden kann, weil ein solcher Grund überhaupt nicht existiert, wie LIEBREICH (im vorstehenden Referat) nachwies. (PZtg. **38**. 236. 15/4. Berlin.) PROSKAUER.

Brissonet, *Kreosotal.* So nennt Vf. ein carbonyliertes Kreosot, das man durch Behandeln einer Lsg. von Kreosotnatrium mit Phosgen erhält. Kreosotal scheidet sich ab und wird durch Waschen mit k. NaOH-Lsg. von unzers. Kreosot befreit u. bei mäfsiger Wärme getrocknet. Arbeitet man in alkoh. Lsg., so kann man das Kreosotal mit W. ausfällen. Die Rk. bedeutet einen Ersatz des Na durch CO. — Kreosotal ist ein bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiger, erwärmt, ein dünnflüssiger, bernsteingelber, geruchloser, schwach nach Kreosot schmeckender Körper, unl. in W., swl. in Glycerin, ll. in A., Ä., Chlf. u. Bzl., D. 1,165. — Anwendung. Es dient als Ersatz des Kreosots und soll dessen spezifische Wirkung besitzen, leicht resorbierbar sein u. die Verdauung nicht stören. Im Darmkanal spaltet es sich leicht in Kreosot (90% vom Gew. des Kreosotals) und CO_2, so dafs man es im Harn schon ½ Stde. nach dem Einnehmen nachweisen kann; 10—20 g pro die werden ohne Schwierigkeit vertragen. (Rep. de Pharm. 1893. Nr. 2; ApZ. **8**. 180.) HEFELMANN.

H. Thoms, *Krystallisiertes Guajakol.* Vf. hat das synthetische Guajakol von BÉHAL und CHOAY (S. 660) auf seine Löslichkeit in W., auf seine Farbenreaktionen

und auf das Verhalten der mit diesem reinen Guajakol erhaltenen, medizinisch wichtigen Abkömmlinge untersucht. F. 28,5°, K. 205°, D^{19}. 1,1365. Die Angabe: D^{15}. 1,117 ist für reines Guajakol nicht zutreffend, ebensowenig die Angabe, dafs sich 1 Tl. Guajakol in 200 Tln. W. löse. Vf. fand die Löslichkeit 1 : 50, MARFORI 1 : 60. — Rkk. 10 ccm 1%ig. alkoh. Lsg. werden durch 1 Tropfen $FeCl_3$-Lsg. sofort smaragdgrün gefärbt, durch 1 Tropfen 10-fach verd. $FeCl_3$-Lsg. zuerst blau und dann smaragdgrün. 10 ccm einer 0,5%ig. wss. Lsg. werden durch 1 Tropfen dieser verd. $FeCl_3$-Lsg. schnell verschwindend blau gefärbt, darauf bräunlichrot. Ebenso bräunlichrot werden 10 ccm wss. 0,5%ig. Lsg. durch einige Tropfen K_2CrO_4-Lsg. gefärbt. Wss. Guajakollsg. mit einigen Tropfen HCl und darauf mit wenig $KMnO_4$-Lsg. versetzt, färbt sich erst kirschrot, dann bräunlichrot. Bromwasser erzeugt in der wss. Lsg. eine braunrote Fällung. Reines Guajakol l. sich in k. konz. H_2SO_4 farblos, MARFORI giebt die Purpurfärbung, die gewöhnlich Guajakol mit konz. H_2SO_4 erzeugt, als charakteristisch an, während BONGARTZ bei reinem Guajakol nur eine Gelbfärbung erhielt. Synthetisches Guajakol liefert erst beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 Färbungen, die von Gelb in Grün und Rotbraun übergehen. — *Benzosol* (Benzoylguajakol) aus synthetischem Guajakol hat nicht den F. 44—45° (BONGARTZ, B. FISCHER), sondern F. 59°. (PCh. **34**. 220—21. [6/4.* Pharm. Ges.] Berlin.) HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Brauns, *Albit, Analcim, Natrolith, Prehnit und Kalkspat, Verwitterungsprodukte eines Diabases von Friedensdorf bei Marburg.* In grofsen Brüchen aufgeschlossen, erscheint das grobsäulenförmig abgesonderte Gestein von zahlreichen mit Neubildungen der aufgeführten Mineralien bedeckten Klüften durchzogen. Diese Kluftbildungen scheinen vorwiegend aus dem Diabasfeldspat hervorgegangen zu sein. — Der *Albit* sitzt direkt auf Diabas, zuweilen auf trübem Analcim, stellt ein dünnkrustiges Parallelaggregat dicht nebeneinander aufgewachsener, sonst aber krystallographisch undeutlich entwickelter Individuen dar, die nach einer von NAU ausgeführten chemischen Analyse fast reinem Natronfeldspat angehören:

$$SiO_2 = 67{,}03;\quad Al_2O_3 = 20{,}25;\quad CaO = 0{,}53;\quad Na_2O = 11{,}69.$$

Analcim, meist trübe, oft noch von Calcit überzogene Krusten bildend, übrigens mit bezug auf Prehnit in zwei Generationen entwickelt, wovon die ältere meist nur als 2O2, die jüngere in wasserhellen Krusten auf Prehnit mit 2O2, ∞O2, ∞O∞ ausgebildet ist; sie sind optisch anomal, ihr Verhalten in orientierten Schliffen lehrt, dafs sie aus drei sich senkrecht durchkreuzenden Hauptindividuen zusammengesetzt zu denken sind, deren optische Axe oder erste Mittellinie in je einer der drei krystallographischen Axen des regulären Krystalles zu liegen kommen würde. Eine Analyse ergab die fast normale Zus. und D. 2,223. — *Prehnit* bildet mit Calcit das Hauptausfüllungsmaterial der Gänge, entweder radialfaserige Krusten mit am Ende frei entwickelten glänzenden Krystallspitzen ∞P, ∞P$\breve{\infty}$, ∞P$\bar{\infty}$, 0P oder innige, mit Calcit durchwachsene Massen, die durch letzteren im Wachstum behindert wurden, so dafs nach Wegätzen desselben die bekannten zerhackten Aggregate des Prehnits heraustreten, die zuweilen nur als zarte Häute übrig bleiben. Gewisse farblose, aus der weifsen Prehnitmasse herausragende Kryställchen zeigen eine vorwiegende Ausbildung nach der Queraxe, begrenzt durch Basis, Makrodoma und Brachypinakoid.

Die chemische Zus. ergab nach A. NAU:

$$SiO_2 = 43{,}67;\quad Al_2O_3 \text{ (Spur } Fe_2O_3) = 25{,}28;\quad CaO = 26{,}43;\quad H_2O = 4{,}94.$$

Natrolith ist äufserst selten und nur einmal gefunden, erwies sich als kalkfrei. — *Calcit* ist das häufigste Neubildungsprod., wo er in Krystallen auftritt, ist er von —2R und 0R begrenzt.

Die Paragenesis ist nicht ganz sicher feststellbar, im allgemeinen aber folgende: Analcim, Albit, Prehnit — Prehnit und Calcit, Analcim, Calcit. — Die Bildungszeiten dieser Mineralien greifen vielfach übereinander, so dafs, als die Bildung des folgenden Minerales begann, jene des vorhergehenden noch fortdauerte. Mit Calcit schliefst die Reihe; dieser erscheint an der Oberfläche selbst angeätzt; das scheint dem Vf. anzudeuten, dafs das die Zers. des Diabases bewirkende W. mit der Zeit an freier, nicht gebundener CO_2 reicher wurde.

Das Gestein, welches diese Neubildungen lieferte, ist ein bald gröber-, bald feinerkörniger Diabas mit etwas accessor. rhombischem Augit und Olivin. Der gemeine Augit ist am wenigsten verändert, Olivin und der rhombische Pyroxen sind serpentinisiert, der Plagioklas ist meist stark getrübt. Als fernerer, jedenfalls sekundärer Bestandteil kommt noch stellenweise recht reichlicher Epidot in Betracht. Nicht blofs auf Klüften finden sich Albit, Prehnit u. Analcim, sondern auch in dem Gestein mit dem Kalknatronfeldspat aufs engste verwachsen. Der neugebildete Albit, durch seine Frische kenntlich, umgiebt zuweilen den alten, trüben Feldspat als lichten Saum. Dieser ist zuweilen gar nicht mehr Feldspat, sondern Prehnit oder ein Gemenge von diesem mit Kaolin. Übrigens ist der Albit vielfach reich an Einschlüssen von Augit, Kupferkies und Chlorit und durch das Zurücktreten polysynthetischer Zwillingsbildung ausgezeichnet. Vom Feldspat aus zieht sich der Prehnit in feinen Adern in die Umgebung, er durchtrümert auch den Augit. Der Analcim soll auch aus Albit hervorgegangen sein, wie Vf. ausdrücklich bemerkt. Bisweilen sind alle drei Neubildungen nebeneinander anzutreffen, im Inneren von ursprünglichem Feldspat hat sich Prehnit entwickelt, dann folgt nach aufsen Albit, der randlich in Analcim verfliefst. (Es ist uns kaum wahrscheinlich, dafs sich Analcim aus Albit gebildet haben soll, und zwar hauptsächlich deswegen, weil wir letzteren als eine überaus stabile Verb. ansehen müssen, die selbst ein Prod. der Zers. weiterer Umbildung kaum fähig ist. Wenn Vf. die Vers. Lemberg's anzieht, so ist dabei zu berücksichtigen, dafs letzterer den Analcim durch Einw. von $NaCO_3$ auf Labrador oder Andesin, nicht auf Albit, erzeugt hat. D. Ref.) (MJa. 1892. II. 1—24. Univ. Marburg.) Sauer.

F. v. Sandberger, *Bemerkungen über einige Mineralien aus dem Fichtelgebirge.* 1. *Titaneisen*, aus dem Sande der Röslau, wahrscheinlich dem Lithionitgranit entstammend, in hexagonal gestalteten Körnchen mit vorherrschendem, stark glänzendem 0R. Eine bei Hilger in Erlangen ausgeführte Analyse ergab:

$$TiO_2 = 48{,}12;\quad Fe_2O_3 = 24{,}95;\quad FeO = 27{,}96;\quad MgO = 0{,}29.$$

2. *Manganspat von Arxberg.* Er überzieht in Krusten den dort als Lagerstätte im Phyllit auftretenden Eisenspat u. besteht aus etwa 84% Manganspat, 14% Siderit und 0,5% Calcit. — 3. *Margarodit*, heller Glimmer, als Überzug der Pegmatitfeldspäte des Lithiongranites vom Epprechtstein, nach Thiel in Erlangen folgendermafsen zusammengesetzt:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	K_2O	Na_2O	H_2O
48,85	34,46	3,33	4,72	3,29	6,05

(Gewähr dafür, dafs homogenes Material untersucht wurde, ist nicht gegeben. Ref.) — 4. *Chlorit nach Orthoklas* vom Strehlenberge bei Mark Redwitz aus einem vollkommen zersetzten Granit. Die Pseudomorphose enthält Reste von Feldspat (? oder neugebildetem Albit. D. Ref.), Magneteisen, Pyrit, sowie kleine Mengen von

Zinnstein. Die Analyse dieses Gemenges, in dem Chlorit bei weitem vorherrscht, ergab BÖTTGER: 1.

Da der umgewandelte Granit im Dolomit aufsetzt, so ist die Umbildung des Feldspates in Magnesiasilikat jedenfalls unter Beisteuer des Dolomites hervorgerufen worden. — 5. *Quarz nach Orthoklas.* An derselben Lokalität kommen nach LAUBMANN auch diese eigentümlichen Pseudomorphosen vor. (Übrigens in den Granitgneisen des Eibenstocker Gebietes eine recht häufige Erscheinung. D. Ref.) — *Lithionglimmer von Tröstau*, im Gemenge mit Albit, wahrscheinlich gangförmig in Gneis aufsetzend, ist blafsgrünlich, optisch zweiaxig. Die Zus. ist nach BÖTTGER eine komplizierte (= 2). Qualitativ wurden nachgewiesen: As, Sb, Pb, Co, B_2O_3.

	SiO_2	TiO_2	ZnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	30,15	—	—	20,67	1,68	5,50	—	Spur
2.	50,10	0,20	0,53	26,43	1,01	0,59	1,01	0,63

	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	CuO	F
1.	28,45	1,60	1,77	—	12,02	—	—
2.	0,96	10,50	1,58	1,43	1,91	0,18	1,36

(MJa. 1892. II. 37—43.) SAUER.

A. Kenngott, *Über die Formel der Turmaline.* Durch Berechnung der 20 Analysen von RIGGS und der 3 Analysen von SCHARIZER gelangte der Vf., der noch immer lebhaft an den schwierigsten Fragen sich beteiligende Mestor der Mineralogen, zu dem Resultate, dafs, wenn man Al_2O_3, B_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3 unter R_2O_3; die Oxyde: MgO, CaO, FeO und MnO unter RO; die Oxyde: K_2O, Na_2O, Li_2O, H_2O unter R_2O zusammenfafst, die Turmaline als Mischung zweier Silikate A und B angesehen werden können, von denen A = $3R_2O.SiO_2 + 5(R_2O_3.SiO_2)$, B dagegen = $2(3RO.SiO_2) + R_2O_3SiO_2$ sein würde. Für die RIGGS'schen Analysen treten diese Formeln am schärfsten hervor, aber auch eine gröfsere Anzahl anderer Analysen, die Vf. auf die angegebenen Formeln berechnet, folgen dieser Interpretation. (Wie sich der Vf. das Silikat $3R_2O.SiO_2$ denkt, ist nicht angegeben. D. Ref.) (MJa. 1892. II. 44—57.) SAUER.

E. Weber, *Geologische Spezialaufnahme des Königreichs Sachsen. Sektion Königsbrück und Radeberg.* Das der westlichen Lausitz angehörende Gebiet setzt sich zusammen und besteht in seinem Untergrunde wesentlich aus granitischen Gesteinen, eigentlichem Biotitgranit und muskovitführendem Granit, und aus Grauwacken. Letztere sind im Kontakte mit ersteren in Knotenglimmerschiefer und gneisartige Gesteine, in weiterer Entfernung in Knotenschiefer u. Knotengrauwacken umgewandelt und haben den höchsten Grad der Umbildung da erlangt, wo sie als kleinere und gröfsere Einschlüsse im Granit liegen, mit demselben zum Teil gewissermafsen verschmolzen und dem Granit selbst in der Nähe zur Ausbildung einer gewissen Parallelstruktur veranlafsten. Die intensivst veränderten Grauwackeeinschlüsse werden als Quarzglimmerfels und Epidothornfels bezeichnet. Die veränderte Grauwacke ist silurisch. Bemerkenswert sind zahlreiche schmale Ganggesteine, die als Diabase und als Porphyrite bezeichnet werden, die ersteren weichen teils durch Biotit- oder Olivinführung von der normalen Zus. ab, die letzteren sind quarzführend. — Geschiebelehm, alte Flufsschotter, Decksand und alter Thalsand sind die Hauptglieder des manigfaltig sich gliedernden Diluviums, während die Tertiärformation nur untergeordnet auftritt. (ESa. 1890. 40 u. 40 S.) SAUER.

O. Herrmann, *Geologische Spezialaufnahme des Königreichs Sachsen. Sektion Pulsnitz und Radeburg.* Die Zus. ist die gleiche wie für die Sektionen Königsbrück und Radeberg; nur tritt auf Radeburg von Westen her ein eigentümlicher Gneiszug herein, welcher von Syenit durchbrochen und wahrscheinlich bis zu gewissem Grade

noch kontaktmetamorphisch von letzterem beeinflufst ist. Die, wie sich herausgestellt hat, in der ganzen Lausitz weitverbreiteten Pressungserscheinungen sind gerade im Gebiete der Sektion Pulsnitz zum Teil so vollkommen entwickelt, dafs schiefrig phyllitische Produkte aus massigen Graniten hervorgingen. Eine derartige sehr grofsartig entwickelte Quetschzone, die eine Breite von 200 m einnimmt, ist jene zwischen Grofshartau und Kleintrebnitz. — Im übrigen sind auch die Kontakterscheinungen zwischen Granit und Grauwacken übereinstimmend mit jenen der Sektionen Königbrück und Radeberg. (ESa. 1890. 50 u. 51 S.) SAUER.

I. Chelussi, *Petrographische Studien über einige Gesteine des Chialamberto Thals in Piemont.* Das Gebiet wird aus basischen, krystallinen Schiefern und sogenanntem Fundamentalgneifs aufgebaut. Die ersteren stellen eine sehr mannigfaltige Serie dar, deren wichtigste Glieder folgende Gesteine sind: 1. Serpentin, ohne Spur ursprünglicher Substanz in bis 5 m mächtigen Bänken Glimmerschiefern angelagert. — 2. Körniger Kalk, ebenfalls im Glimmerschiefer, mit access. Muskovit, Oligoklas und kohliger Substanz. — 3. Kalkglimmerschiefer mit vorigem wechsellagernd, führt noch Chlorit und Magnetit. — 4. Granatführender Talkschiefer mit Chloritoid und access. Pyrit, Rutil, Epidot, sowie Knollen von Apatit. — 5. Dem vorigen entsprechender Chloritschiefer, aufserdem mit access. Glaukophan. — 6. Amphiboltalkschiefer — ein Strahlsteinschiefer, der sich talkisiert hat unter Ausscheidung von Magnesit. — 7. Glaukophaneklogit in der Nähe von 6. auftretend, ist äufserlich bläulichbraun mit gelblichen Epidotflocken; Epidot und Glaukophan wechsellagern mit Quarzschmitzen. Der übrige Bestand ist: Granat, Omphacit, Amphibol. — 8. Amphibolchloritschiefer mit Titanit, Quarz, Orthoklas, Graphitamphibolit mit Magnetit und Quarz, sowie Amphiboltalkschiefer. Das Liegende des Graphitamphibolites bildet ein zoisit- und omphacitführender Amphibolit. — 9. Schwefel- und Kupferkies führender Amphibolit in grofser Mächtigkeit entwickelt mit Kieslagern, dem Fundamentalgneifs nächst anliegend. (Giorn. min. crist. petr. **2**. 196—210; MJa. 1892. I. 519—21. Ref. BAUER.) SAUER.

L. Brugnatelli, *Über zwei Dioritporphyrite von Rabiesflusse (Trient).* Mehr oder weniger verwittert unter Bildung der üblichen sekundären Produkte scheint die eine der beiden gangförmig auftretenden Gesteine dadurch merkwürdig zu sein, dafs es in kleinen Krystallen reichlich Orthit führt. (Giorn. min. crist. petr. **2**. 215—19. MJa. 1892. I. 521—22. Ref. BAUER.) SAUER.

A. P. Coleman, *Über die Drift von Central-Ontario.* Die Diluvialgerölle dieses Gebietes enthalten gewisse Gesteine von unbekannter Herkunft und sehr charakteristischer Zus., so z. B. Eläolithsyenit, dessen nächstes anstehendes Vorkommen 270 miles davon entfernte Montreal ist, äufserlich einem biotitreichen Granit oder krystallinen Kalke gleichend mit viel Mikroklin, mit zum Teil recht viel Eläolith. Ägirin scheint zu fehlen, gewöhnlicher Augit nur in feldspatfreien Teilen, meist nur Biotit oder grüne, bez. braune Hornblende vorhanden. An access. Bestandteilen ist vorhanden: Zirkon in bis 3 mm grofsen Krystallen, Melanit spärlich, lokal aber angereichert, Almandin selten, Sodalith fehlt. — Von anderen auffälligen Mineralkombinationen der Drift stellte der Vf. fest: ein Skapolith-Augitgestein und Malakolith-Hypersthen-Granatfels. (Trans. roy. soc. Canad. 1890. 11—18; MJa. 1892. I. 523. Ref. MÜGGE.) SAUER.

L. Szajnocha, *Die Mineralquellen Galiziens.* Dieselben zerfallen in Soolquellen, Säuerlinge, Schwefelquellen, kalk- und eisenhaltige Wässer. Die *Soolquellen* gehören teils dem innerkarpathischen Menilitschieferzuge, teils der miocänen subkarpathischen Salzformation an. Bei einer Anzahl der letzteren, wie z. B. jenen von Podgorze, Krakau, Latoszyn u. Morszyn weist die chemische Zers. auf in der Tiefe vorhandene ähnliche Kalisalzlager hin, wie man sie von Kalusz kennt. — Die *galizischen Säuer-*

linge sind kochsalzhaltige u. kalkhaltige u. in ersterem Falle in gewisser Beziehung zu der Menilitschieferzone stehend. Das in allen Säuerlingen reichlich vorkommende Natriumdicarbonat denkt sich der Vf. aus dem NaCl durch Einw. freier CO_2 bei Ggw. von $MgCO_3$ entstanden, etwa wie beim WELDON'schen Sodaprozefs. — Die *Schwefelquellen* gruppieren sich geographisch u. geologisch in die podolischen (Lubien, Szklo), durch Zers. der in den obercretaceïschen Ablagerungen reichlich vorhandenen Schwefelkiese entstanden, die auch Veranlassung zur Bildung der miocänen Gipse wurden, in die subkarpathischen (Swoszowice, Truskawisc), aus der Zers. der Gipslager der Salzformation hervorgegangen, endlich in die noch wenig gekannten innerkarpathischen, aus dem Schwefelkies des Karpathensandsteines abzuleiten. (Ak. d. Wiss. Krakau. **22**. 111 S. 1891; MJa. 1892. I. 527—29. Ref. BECKE.) SAUER.

L. v. Ilosvay, *Die chemische Analyse der Saroltaquelle.* Dieselbe ist ein kalter, alkalisch-erdmetallischer Säuerling, welcher neben Natron-, Calcium- und Magnesiumcarbonat beträchtliche Mengen Kalisulfat enthält. Für die spezielle Analyse sei auf das Original verwiesen. (Földt. Közl. **20**. 439—43; MJa. 1892. I. 539. Ref. BECKE.) SAUER.

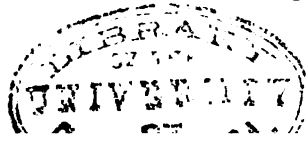
W. Hankó, *Chemische Analyse der schwefelhaltigen Mineralwässer von Kerö und des Wassers des grofsen Salzteiches bei Kolosz.* An der Verb. Klausenburg-Szamos-Ujvár entspringen aus jungtertiären Schichten zwei kochsalzhaltige Schwefelquellen (auch Spur Lithium) mit 0,404, bez. 0,193 freier und halbgebundener CO_2 u. 0,0238, bez. 0,0012 H_2S. Die nähere Zus. im Original. — Der Salzteich von Kolosz, ehedem zur Salzgewinnung, jetzt zu Kurzwecken verwendet, enthält in 1000 Teilen:

NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	KCl	LiCl	$CaSO_4$	Na_2SO_4	$FeCO_3$	$MnCO_3$
219,5377	1,0014	2,4938	0,3199	0,0698	3,2957	0,0772	0,0263	0,0309

SiO_2 = 0,0173. J und Br Spuren; freie und halbgeb. CO_2 = 0,0998, D. 1,1749. (Math. und naturw. Ber. aus Ung. **7**. 212—16.; MJa. 1892. I. 531—32. Ref. BECKE.) SAUER.

Analytische Chemie.

Felix Klingemann, *Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen.* Wenn man nach den Vorschlägen von HEMPEL u. von PFLÜGER gleichzeitig Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in einer Verbrennung bestimmen will, so wird der Vorteil der einmaligen Verbrennung häufig durch die Umstände aufgewogen, die die Absorption des W., resp. die Einschaltung, Dichtung und Evakuierung der Absorptionsröhren verursacht. Einfacher wird das Verf., wenn man auf die Bestimmung des Wasserstoffs verzichtet und nur CO_2 und Stickstoff zusammen mifst, die CO_2 absorbiert und aus der Volumverminderung die Menge beider Gase ermittelt. Das vom Vf. dafür vorgeschlagene Verf. ist eine Erweiterung des von FRANKLAND und ARMSTRONG angegebenen. Die vollständige Reduktion des Stickoxyds gelingt durch Vorlegung einer Kupferspirale, die auch bei schneller Verbrennung, und wenn sie nicht die ganze Weite des Rohres erfüllt, keine die Resultate der Analyse beeinflussenden Mengen Stickoxyd hinterläfst. Die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs erfolgt bei schwer verbrennlichen Substanzen nur, wenn man sie in sehr fein verteiltem Zustande mit viel feinem Kupferoxyd innig mischt. Die Verbrennung erfolgt im Vakuum, und vollständige Verbrennung kann an dem schlagenden Auffallen der Quecksilbertropfen in der SPRENGEL'schen Pumpe erkannt werden.



Zur Ausführung der Verbrennung wird eine hinten zugeschmolzene Verbrennungsröhre von 5—6 mm lichter Weite von hinten nach vorn wie folgt beschickt: 5—6 cm drahtförmiges Kupferoxyd, 1 cm gepulvertes Kupferoxyd, 4—6 cm des mit der Substanz innig gemischten Oxyds, 1 cm gepulvertes Kupferoxyd, 20—25 cm drahtförmiges Oxyd u. die 9—10 cm lange Kupferspirale. Die Röhre wird nach der Beschickung ausgezogen, das Ende rechtwinklig gebogen und durch ein mit Wasser bedecktes Stück Gummischlauch mit der Pumpe verbunden. Man pumpt leer, verbrennt wie üblich, pumpt wieder leer, mißt die Gase in einer Bürette von 250 ccm Inhalt, absorbiert die CO_2 durch Kalilauge und mißt wieder. Bei Anwendung von viel Substanz muß man eventuell das Gasgemenge in zwei Büretten auffangen. Da 0,5 ccm CO_2 nur 0,27 mg Kohlenstoff entsprechen und Meßfehler von 0,05 ccm ausgeschlossen sind, wird auch bei kleinen Mengen von Substanz nur der Fehler bei der Einwage in Betracht kommen. Die Analyse nimmt einschließlich aller Vorbereitungen nur $2^1/_4$ Stunde Zeit in Anspruch, es wird nur 0,1 g Substanz verbraucht und explosive Körper können ohne Gefahr verbrannt werden. Zahlreiche Beleganalysen, die gute Resultate ergaben, wurden ausgeführt mit Azobenzol, p-Toluidisonitrosoaceton, Harnstoff, Pikrinsäure, Propionylfenchylamin, Allyltriphenylpyrrolin, Diphenylharnstoff und einem Oxydationsprod. von p-Toluidin, $C_{21}H_{21}N_3$. (A. 22. 92—102. 20/4. Bonn. Pharmakol. Inst.) Bodländer

John Parry und **J. Jas. Morgan**, *Die Untersuchung von Eisen und Stahl.* (Forts. zu S. 134.) Die Vff. beschreiben eingehend die Bestimmung von Silicium, Phosphor und Kohlenstoff im Eisen. Die angegebenen Methoden unterscheiden sich in nichts von den allgemein üblichen. (Industries **7**. 211; ChN. **67**. 149—50. 161—62. 175—77.) Bodländer

Carl Müller, *Die Eisenreaktion mit Ferrocyankalium.* Den Nachweis des „maskierten Eisens" in Pflanzen konnte Molisch nach vorgängiger Aufschließung der Pflanzen mit KOH-Lsg. führen durch die bekannte Berlinerblaurk. Artur Meyer hatte darauf hingewiesen, daß die Spuren Fe aus dem KOH stammen könnten, und Molisch hatte sich von der Berechtigung dieses Einwurfs überzeugt. Vf. will nun gefunden haben, daß eisenfreies KOH Glasgefäßen stets nachweisbare Mengen entzieht. — In der Diskussion verwerfen Pinner u. Kinzel die Beeinflussung der Ferrocyankaliumlsg. durch den Fe-Gehalt des Glases und deuten die Berlinerblaubildung nach allgemeiner Anschauung durch die Zers. des Ferrocyankaliums durch saurer Lsg. an der Luft. (PCH. **34**. 219. [6/4. Pharm. Ges.*] Berlin.) Hertel

Arturo Bruttini, *Kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Uran in Mineralien.* Die Methode beruht auf der Rk. zwischen Ferrocyankalium und Uranitrat. Ist die Konzentration sehr schwach, so entsteht dabei nur eine rote Färbung der Fl., anderenfalls bildet sich ein rotbrauner Nd. Die Färbung tritt noch deutlich ein, wenn man einen Tropfen Ferrocyankaliumlsg. zu 100 ccm einer Uranazetatlsg. setzt, die pro Kubikzentimeter 0,000 01 g metallisches Uran enthält. Um die Methode auszuführen, muß man zunächst das Uran von allen anderen Stoffen, mit denen es zusammen vorkommt, isolieren. Diese Trennung kann man bewirken, indem man die Nichtfällbarkeit der Uransalze durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat benutzt. Man behandelt das fein gepulverte Mineral mit konz. Salpetersäure und bringt auf dem Wasserbade, zuletzt auf dem Sandbade zur Trockne, bis die Entwicklung salpetriger Dämpfe aufhört. Den Rückstand behandelt man mit verd. Salpetersäure und sd. W., filtriert und wäscht aus. Zu der Lsg. setzt man einen Überschuß von einem Gemisch gleicher Teile Schwefelammonium und einer 10%ig. Ammoniumcarbonatlsg., filtriert von dem Nd. ab und erwärmt das Filtrat gelinde, um den größten Teil des Ammoniumcarbonats zu entfernen. Dann setzt man nach und nach etwas Salpetersäure zu, um das letzte Carbonat zu zers., und

um Schwefel, die Sulfide von As, Sb, Sn und teilweise auch von Ni, zu fällen. Das Filtrat kann noch etwas Ni und Cu enthalten. Um beide Metalle zu finden, versetzt man ein bestimmtes Volum (10 ccm) des etwa auf 50 ccm gebrachten Filtrats mit wenigen Tropfen Ferricyankaliumlsg, wodurch beide Metalle gefällt werden, während Uran nicht gefällt wird.

Sind Cu und Ni nicht vorhanden, so dampft man den Rest der Fl. ein und erhitzt den Rückstand mäfsig, um die freie Salpetersäure und das Ammoniumnitrat zu vertreiben. Dies ist nötig, weil die Rk. zwischen Ferrocyankalium und Uran bei Gegenwart grofser Mengen beider Substanzen nicht oder nicht vollständig eintritt. Hat man bei dem Erwärmen 300° nicht überschritten, so besteht der Rückstand aus Uransesquioxydhydrat, anderenfalls aus Sesquioxyd. Man l. denselben in möglichst wenig stark verd. Salpetersäure und bringt auf das ursprüngliche Volum, worauf man zur kolorimetrischen Bestimmung schreitet. Sind dagegen Cu u. Ni anwesend, so fällt man das Uran mit überschüssigem Ammoniak, filtriert und l. den filtrierten Nd. wieder in verd. Salpetersäure.

Um die kolorimetrische Bestimmung auszuführen, bereitet man sich eine Lsg. von Urannitrat, die pro Kubikzentimeter 1 mg metallisches Uran enthält. Von dieser Lsg. nimmt man 5 ccm, versetzt mit wenigen Tropfen Ferrocyankaliumlsg. und bringt auf 100 ccm. Diese Fl., die im Kubikzentimeter 0,000 05 g Uran enthält, ist die Vergleichsflüssigkeit. Die aus dem untersuchten Mineral gewonnene Ur-Nitratlsg. behandelt man in derselben Weise und vergleicht ihre Färbung mit der der typischen Lsg. im Kolorimeter. Da die Lsg. des Urannitrats durch Abscheidung unl. basischer Salze sich bald ändert, so mufs die Vergleichung schnell geschehen. (Gz. **23**. I. 251—57. 31/3. Pisa.) SACHSSE.

A. Trillat, *Qualitative und quantitative Analyse des Formaldehyds.* Seitdem der Formaldehyd oder Formol des Handels bei der Fabrikation gewisser Farben oder als antiseptisches Agens Verwendung gefunden hat, hat man auch ein Interesse an Methoden, die zu seiner Nachweisung und Bestimmung dienen können.

Qualitativer Nachweis. Wenn man das Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$, mit Bleisuperoxyd und Essigsäure oxydiert, erhält man eine intensive blaue Färbung, die auf der Bildung des entsprechenden Hydrols beruht. Vf. hat diese Rk. benutzt, um den Formaldehyd in einer Lsg. im freien Zustande oder in gewissen Verbb. zu erkennen. Man bringt 0,5 ccm Dimethylanilin in die zu prüfende Lsg. und schüttelt lebhaft um, nachdem man mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert hat. Die Verb. zwischen Dimethylanilin und Formaldehyd tritt leicht ein, wenn man die Fl. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem man dann mit Natron alkal. gemacht hat, erhitzt man zum Sieden, bis der Geruch nach Dimethylanilin vollständig geschwunden ist. Dann filtriert man durch ein kleines Filter und breitet dasselbe nach dem Auswaschen in einer kleinen Porzellanschale aus, befeuchtet mit Essigsäure und bringt etwas feingepulvertes Bleisuperoxyd hinzu. Die blaue Färbung des Hydrols beweist die Gegenwart des Formaldehyds.

Eine zweite Methode beruht auf der Beobachtung, dafs sich das Anhydroformaldehydanilin, $C_6H_5N : CH_2$, sehr leicht durch Einw. von Formaldehyd auf Anilin bildet, nicht bei Gegenwart von Säuren, wie manche Autoren annehmen, sondern einfach in verd. wss. Lsg. Man erhält dieselbe, indem man 3 g Anilin in 1 l destilliertem W. auflöst. Man mischt in einer Probierröhre 20 ccm dieser Lsg. mit 20 ccm der zu prüfenden Fl. und neutralisiert. Bei Gegenwart von Formaldehyd bildet sich nach einigen Stunden eine leichte weifse Trübung. Diese Rk. ist sehr empfindlich, da man damit noch einen Gehalt von $^1/_{20000}$ Formaldehyd in einer Fl. entdecken kann. In diesen Fällen erscheint die Trübung erst nach mehreren Tagen. Die Rk. tritt auch bei dem Acetaldehyd ein.

Quantitative Bestimmung. Eine bekannte Methode zur Bestimmung des Formaldehyds besteht darin, daſs man diejenige Menge Ammoniak ermittelt, die nötig ist, um den Aldehyd in Hexamethylenamin zu verwandeln. Man setzt zur Lsg. des Formaldehyds eine bekannte Menge Ammoniak und titriert dessen Überschuſs. Diese Verfahren ist mangelhaft, erstlich weil die Lsgg. des Formols, wie sie im Handel vorkommen, immer einen gewissen Säuregehalt haben, u. dann weil das Hexamethylenamin alkal. Rk. hat, auf die keine Rücksicht genommen wird. Um diesen Fehler teilweise zu vermeiden, bestimmt man zunächst in einer bekannten Menge der Lsg. die Acidität mit Normalnatron und Phenolphtaleïn als Indikator. In einem Kolben setzt man zu 10 ccm der Lsg., nachdem man mit W. verdünnt hat, eine bestimmte Menge einer titrierten Ammoniaklsg., bis dessen Geruch vorwaltet. Dann treibt man durch einen Strom Wasserdampf das überschüssige Ammoniak aus, fängt dieses auf und bestimmt es. Man findet dann die Menge des verbundenen Ammoniaks, indem man von dem zugesetzten das überdestillierte und das der ursprünglichen Acidität der Fl. entsprechende (durch Titrieren mit Natron ermittelt) abzieht und nach der Gleichung:

$$6CH_2O + 4NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

in Rechnung stellt. Hierbei wird eine kleine Menge Hexamethylenamin durch die Destillation weggeführt.

Eine zweite Methode wird so ausgeführt, daſs man in eine Lsg. von 3 g Anilin in 1 l W. tropfenweise u. unter gutem Umschütteln 1—4 ccm der zu bestimmenden Lsg. fallen läſst. Es bildet sich eine weiſse Trübung, die sich nach mehrfachem Umschütteln absetzt. Man filtriert nach 48 Stunden durch ein gewogenes Filter und und trocknet bei 40°. Die entsprechende Menge des Formaldehyds ist durch die Gleichung gegeben:

$$C_6H_5NH_2 + CH_2O = C_6H_5N:CH_2 + H_2O.$$

(Cr. **116**. 891—93. [24/4.*].) SACHSSE.

Ignaz Kreidl, *Eine Bestimmungsmethode für Harnsäure und Beobachtungen an Harnsäurelösungen.* Harns. giebt mit NESSLER's Reagens einen dem Gewicht der S. proportionalen Nd. Doch ist diese Rk. nicht gut zur Titration zu verwenden, da der Endpunkt derselben schwer zu erkennen ist. Vf. titriert nach HUPPERT (Arch. f. Heilkunde **5**. 1864) mit Jodlsg. in folgender Weise. Man giebt zu der Harns.-Lsg. einen mäſsigen Überschuſs von Kalilauge, dann einen ziemlich bedeutenden Überschuſs von $^1/_{30}$ Norm.-Jodlsg., läſst nun $^3/_4$ Stunden stehen, übersättigt mit Salzs. u. titriert das überschüssige Jod auf gew. Weise zurück. Titriert man das Jod sofort zurück, so ist die von der Harns. zu ihrer Veränderung gebrauchte Jodmenge auffallenderweise gröſser, als nach $^3/_4$ Stunden langem Stehen. Nach Ablauf dieser Zeit konsumiert 1 Mol. $C_5H_4N_4O_3$ 2,3 At. Jod. — *Harns.-Lsgg. zersetzen sich an der Luft ziemlich rasch durch Einw. von Keimen.* Bei Durchleiten *keimfreier* Luft während 20 Tage nahm der Gehalt an Harnsäure *nicht ab.* Durch überschüssiges Alkali sehr rasch, langsamer schon durch die Alkalität der benutzten Glasgefäſse werden Harnsäurelsgg. gleichfalls zersetzt. (MCh. **14**. 109—15. Lab. LIEBEN. Univ. Wien.) MUHLERT.

Arthur Meyer, *Bestimmung des Emetingehaltes in der Radix Ipecacuanhae* (Forts. v. S. 960). Einer genauen experimentellen Prüfung unterzog Vf. die Methode der Emetinbestimmung durch Titrieren mit Kaliumquecksilberjodid nach ZENOFFSKY: Man zieht die Brechwurzel durch mit H_2SO_4 angesäuertem 85%ig. A. 24 Stunden aus, läſst den A. verdunsten und titriert das Alkaloid im Rückstande. Als Emetinzahl nahm ZENOFFSKY 0,001 89 g an. Diese Zahl ist zu hoch.

Zur *Prüfung der Emetinzahl* wurde 0,1 g reinstes, lufttrockenes Emetin von E. MERCK im 200 ccm-Kolben mit 5 g Essigsäure (D. 1,060) und mit der zur Ausfüllung des Kolbens nötigen Menge W. versetzt. 20 ccm dieser Lsg. wurden mit der ungefähr zur Fällung ausreichenden Menge $^1/_{200}$ Normal-Kaliumquecksilberjodidlsg. (1,3546 g $HgCl_2$ und 4,98 g KJ im l) versetzt und eine Nacht stehen gelassen. Die überstehende Fl. wurde filtriert und 4 ccm davon mit 1—2 Tropfen der Titerfl. versetzt. Entstand nach 10 Minuten keine bläuliche Trübung mehr, so wurde die Ausfällung als beendet angesehen. Es wurden 6,3 ccm Titerfl. verbraucht. 1 ccm Titerfl. = 0,001 58 g lufttrockenes Emetin (mit 2,82% W.) = 0,001 535 g wasserfreies Emetin. — Für alkoh. Lsgg. ist die Emetinzahl, worauf ZENOFFSKY u. a. nicht gebührende Rücksicht genommen haben, eine niedrigere. Setzt man zu 20 ccm Emetinlsg. die zur Ausfällung nötige Menge Titerfl. u. 10 ccm A. (D. 0,832), so ist die Emetinzahl 0,001 000 96 g, setzt man 5 ccm A. zu, so beläuft sich die Emetinzahl auf 0,001 1661 g. — Durch besondere Verss. wurde ermittelt, daſs der Cholingehalt der Droge bei der Emetinbestimmung keinen störenden Einfluſs ausübt.

Neues Verfahren der Emetinbestimmung. 11,09 g feines Pulver der Rio-Droge mit 10,9% W. wurden im 200 ccm-Kolben mit 50 ccm W. und 5 ccm Essigsäure (D. 1,060) übergossen, bei 25—30° 2 Tage (bei gröberem Pulver 3 Tage lang) unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und darauf mit W. bis zur Marke aufgefüllt u. filtriert. Zum Auffüllen auf 10 g trocknes Brechwurzelpulver sind 193 ccm W. erforderlich. 20 ccm Lsg. = 1,036 g Brechwurzelpulver. — Vorprüfung. 20 ccm Lsg., mit 5 ccm A. (D. 0,832) versetzt, verbrauchten ca. 16,6 ccm $^1/_{200}$ Normal-Kaliumquecksilberjodidlsg. zur Ausfällung. Zur definitiven Bestimmung setzte man 5 Bechergläser mit je 20 ccm Lsg. und 5 ccm A. an, zu denen man 16,8—17,0—17,2—17,4—17,6 ccm Titrierfl. hinzugab. 17,2 gab noch eine schwache Trübung, 17,4 keine Trübung mehr. Der Emetingehalt der Droge berechnet sich hiernach auf 1,94%. — *Extraktion des Emetins.* Die Frage, ob das Emetin nach dem Verf. Vfs. vollständig der Droge entzogen werde, hat Vf. nicht entschieden; es wurde nur die Macerationszeit festgestellt, welche die reichste Ausbeute lieferte. Zweitägige Maceration genügte für feines lufttrocknes Pulver vollständig, 3-tägige Maceration für gröberes Pulver. — Wurde dieselbe Droge mit 1,94% Emetin nach KELLER (S. 235. 322) extrahiert u. nach dem Verjagen des Chlf. und A. nach obigem Verf. titriert, so ergaben sich 2,01% Emetin. — Für die Pharmazie fordert Vf. eine Brechwurzel, die nach seinem Verf. 1,6% Emetin ergiebt, d. h. nach obigem Verf. auf 20 ccm Lsg. und 5 ccm A. 14 bis 14,5 ccm Titrierfl. verbraucht. (ApZ. **8**. 178—180. Marburg.) HEFELMANN.

Léandre, *Einfache Verfahren zur Untersuchung der Mehle.* Vf. beschreibt die bekannten Verff. zur Bestimmung von W., Kleber, Stärke, Kleie und Asche in den Mehlen, ohne neues hinzuzufügen. (Forts. folgt.) (RFa. **6**. 133—36. Paris.) HEFELM.

Technische Chemie.

H. P. Fassbender, *Destillationsapparate, Dampfmaschinen und Dampfverbrauch der Ammoniaksodafabrikation* (Forts. v. S. 867). Der Vf. giebt Berechnungen des Dampfverbrauches und vergleicht die berechnete mit der im Betrieb thatsächlich gebrauchten Dampfmenge. Der Überschuſs der letzteren ergiebt die vom Kühler zu verarbeitende Dampfmenge. Fernere Berechnungen stellt der Vf. über die Gröſse der Destillierkessel, der Destillierkolonne und des Kühlers an. (ZAng. 1893. 224—29.) BODLÄNDER.

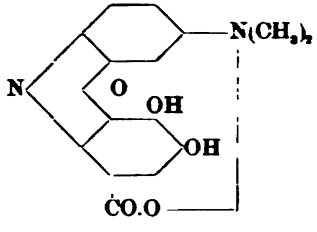
L. Lachaume, *Anwendung des zweifach schwefligsauren Kalkes in der Zuckerfabrikation.* Die Anwendung des zweifach schwefligsauren Kalkes zur Saftreinigung

ist nicht neu. Dieselbe geschah aber stets in unrichtiger Weise und mußte wegen mangelnden Erfolges wieder verlassen werden. Um eine gute Wirkung durch zweifach schwefligsauren Kalk zu erreichen, muß man das Salz bei der Diffusion zusetzen. Dies wurde 1880 von VIVIEN vorgeschlagen, ist aber wegen mangelnder Sicherheit beim Zusatze ohne Verbreitung geblieben. Vf. beschreibt daher die richtige Anwendung des schwefligsauren Kalkes u. findet, daß derselbe dann eine bemerkenswerte Reinigung des Diffusionssaftes bewirkt, ohne irgendwelche Inversion zu bewirken. Die Anwendung des zweifach schwefligsauren Kalkes in der von ihm näher beschriebenen Weise ist nach dem Vf. vorteilhaft, und die Ausgabe hierfür wird reichlich durch anderweite Vorteile ausgeglichen. (Bull. assoc. chim. **10**; ZBlt 1893. 321—28.) SACHSE.

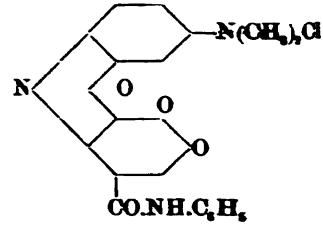
P. Cazeneuve, *Die Konstitution des Gallusblaues oder Tanninindigos.* Unter diesem Namen bringen DURAND und HUGUENIN einen Farbstoff in den Handel, der durch Einw. von Nitrosodimethylanilin auf das krystallisierte Prod. der Einw. von Anilin auf Tannin entsteht. Dieses krystallisierte Prod. ist das Anilid der Gallussäure (vgl. S. 830). In ihrem Patent vom 27.7. 1889 beschreiben DURAND und HUGUENIN die Darst. des Gallusblaues folgendermaßen. Man erhitzt gleiche Teile Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und das Kondensationsprod. des Tannins u. Anilins in 10 Teilen A. oder anderen Lösungsmitteln, wie Essigsäure oder W. Man läßt mehrere Tage kochen, bis das Nitrosoderivat verschwunden ist. Bei dem Filtrieren erhält man dann auf dem Filter einen glänzenden, olivengrünen Farbstoff, den man mit k. A. wäscht. Konz. Schwefelsäure l. den Farbstoff mit blauvioletter Farbe auf und auf Zusatz von W. bildet sich dann ein dunkelvioletter Nd. Man kann den olivengrünen Farbstoff aus Anilin krystallisieren und erhält dabei ein Produkt mit kupferigem Reflex, das in konz. Schwefelsäure sich kirschrot l.

Um das in der Färberei anwendbare *Gallusblau* darzustellen, muß man 5 Tle. des olivengrünen Nd. mit 20 Tln. A. und 20 Tln. einer 40%ig. Leg. von Na-Disulfit erhitzen, wobei man die Sulfoverb. $SO_3Na.C_{20}H_{17}N_2O_4.Cl$ erhält. Das Gallocyanin, das man durch Einw. von Gallussäure auf Nitrosodimethylanilin erhält, ist ein Oxyindophenol, der Formel I entsprechend, der olivengrüne Körper aus Nitrosodimethylanilin und Gallanilid hat die Formel II und wird durch Einwirkung von Na-Disulfit in III verwandelt:

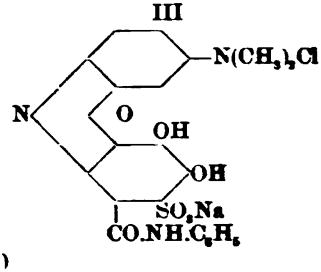
I



II



III



(Cr. **116**. 884—87. [24/4.*].) SACHSE.

R. Ed. Liesegang, *Physikalische Entwicklung* (Forts. zu S. 757). In der Mischung von Silbernitrat mit Pyrogallol oder einem anderen Entwickler ist unmittelbar nach der Vermischung metallisches Silber in feinst verteiltem Zustande suspendiert. Das Bestreben der Silberteilchen, sich zu vereinigen, bewirkt nach einiger Zeit ein Zusammenballen derselben. Fremde metallische u. nicht metallische Körper, die man in eine frisch bereitete Mischung bringt, ziehen das fein verteilte, sich gleichsam in nascierendem Zustande befindliche Silber an und vergrößern durch Anlagerung desselben ihre Oberfläche. Hierauf beruht es, daß man fertige Silber- oder Platinbilder durch Eintragen in eine solche Mischung verstärken kann. Dabei macht sich ein Einfluß des anziehenden Metalles auf die Form und Farbe des ausfallenden Silbers bemerkbar, indem Bromsilbergelatinnegative durch die Verstärkung schwarz werden, vergoldete Chlorsilberdrucke ihre braunrote Farbe behalten, Platinotypien intensiv braunrot, blaue, mit Osmium getonte Aristobilder braungelb, Kohlebilder rein schwarz werden. Auch auf Glas, Celluloid und Ebonit setzt sich das Pulver in zusammenhängender Schicht fest, wenn die Oberfläche von der darauf kondensierten Gas- oder Wasseratmosphäre vorher befreit wurde.

Um zur Verstärkung von Bildern oder zum Versilbern von Glas etc. die Suspensionen des nascierenden Silbers herzustellen, muß man die Mischung des Silbersalzes mit der reduzierenden Substanz, Pyrogallol, p-Amidophenol, Metol u. a., unmittelbar vor der Verwendung vornehmen, oder auch Silberlsg. mit saurem Pyrogallol vermischt vorrätig halten, und erst vor dem Gebrauch mit NH_3 versetzen. Beim Entwickeln von Auskopierpapieren und Jodsilberkollodiumplatten ist das l. Silbersalz schon in der Bildschicht vorhanden, und es entsteht also bei jedem Einlegen eines Bildes in Pyrogallollsg. nascierendes Silber. Zur Verstärkung von fertigen Platinbildern bringt man das Bild in eine frisch bereitete Mischung von 10 Teilen Aristogen, 5 Teilen 2%iger Citronensäurelsg., 150 Teilen W. und 10 Tln. 5%iger Silbernitratlsg. Die flockige Ausscheidung fein verteilten metallischen Silbers beginnt nach einigen Minuten; der Platindruck verstärkt sich rasch u. wird braunrot. Zur *Glasversilberung* muß man die Platte durch Abreiben mit A. oder Ä. von der festhaftenden Gasatmosphäre reinigen und dann eine frisch bereitete Mischung von schwach angesäuertem Pyrogallol, p-Amidophenol, Aristogen oder ähnlicher Stoffe mit Silbernitrat darauf gießen. Man kann auch zuerst mit alkoh. konz. Aristogenlsg. übergießen, die überschüssige Fl. abtropfen lassen und dann in eine verd. wss. Silbernitratlsg. bringen. Daß die Gasschicht, die an ungereinigtem Glase festhaftet, die Bildung eines Silberspiegels verhindert, geht daraus hervor, daß auf nicht gereinigten Glasplatten, die mit Graphit, Silber, Gold, anderen Metallen oder mit einem Glasstab beschrieben waren, im Versilberungsbade nur an jenen Stellen ein Nd. entsteht, wo vorher die Atmosphäre durch das Schreiben weggenommen worden war. (PhotA. **34**. 113—18. 16/4.) BODLÄNDER.

A. M. Villon, *Neue Anwendungen des Ozons.* Mit Hilfe des Ozons soll man nach SCHWAHN Seife ohne Sieden gewinnen können. 50 kg geschmolzener Talg u. 25 kg Natronlauge, 45° Bé., werden gut gemischt, 10 kg harte Seife, gelöst in 50 kg W. von 50°, zugesetzt und auf 80° erwärmt. Durch Einw. von Ozon kann man jetzt die Verseifung in 5 Min. beenden. VILLON schlug 1890 ein ähnliches Verf. zur kontinuierlichen Gewinnung von Seife vor. Ferner soll Ozon zur Darstellung von künstlichem Dégras und endlich zum Bleichen von Fetten u. Ölen verwandt werden. (Mon. ind. 1893. 100; DCh. **8**. 130.) MUHLERT.

Litteratur.

Bernthsen, Wr. A., Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh., früher Professor an der Universität zu Heidelberg. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 8°. XIV 544 S. Dritte Auflage. Braunschweig 1891. FRIEDRICH VIEWEG & Sohn. — 10 Mark.

Das kurze Lehrbuch des in Wissenschaft u. Praxis gleich erfahrenen Vfs. bedarf kaum der Empfehlung. Die schon bei der ersten Auflage maßgebenden Grundsätze sind erhalten geblieben, das tote Material ist möglichst fern gehalten und nur berücksichtigt, was die Übersicht über das ganze Gebiet wirklich fördert. So gewährt das Buch auch trotz geringen Umfanges aber deshalb großer Handlichkeit die Möglichkeit rascher Belehrung über die in letzter Zeit eingetretenen Fortschritte der Wissenschaft und leichter Ausfüllung eingetretener Gedächtnislücken. Die Ausstattung ist die bekannte des VIEWEG'schen Verlags. T. B.

Pinner, A., Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892. ROBERT OPPENHEIM (GUSTAV SCHMIDT) II. u. 303 S.

Als Imidoäther bezeichnet man bekanntlich die Verbb. $R.C\begin{matrix}OR\\<\\NH\end{matrix}$, die als salzsaure Salze durch Aufnahme von HCl u. A. aus Cyaniden, anscheinend mit Ausnahme der aromatischen o-Cyanide entstehen, sie sind unbeständig u. deshalb reaktionsfähig. Die NH-Gruppe wird in den Chlorhydraten leicht durch Sauerstoff (oder A. mittels W.) ersetzt, die OR-Gruppe wird leicht durch die Amidogruppe und deren substituierte vertreten, wirkt also auf Amine und überhaupt substituierte Ammoniake. Doch kann das primär substituierte Ammoniak — also auch Hydrazin und Hydroxylamin — auch auf die Imidogruppe wirken und neben dem Amidin einen substituierten Imidoäther erzeugen. Diese Rk. hat Vf. mit vielen Schülern seit Jahren zur Darstellung zahlreicher homologer Verbb. benutzt und darüber in den „Berichten" u. Dissertationen Mitteilung gemacht. Er führt alle diese Verbb. nochmals in der ganzen Breite des Dissertationsstyles mit allen Analyseneinzelheiten etc., aber im äußeren Zusammenhange des Buches vor und stellt auf 13 Seiten das voran, was allgemeines über die Verbb. zu sagen ist. Außerdem enthält das Buch in derselben Form die Beschreibung der Pyrimidine, die Verfasser aus β-Ketonsäureestern u. Amidinen erhielt (87. 1289), die ja ihrerseits wieder aus Imidoäthern erhalten werden können. Absicht des Vfs. bei der Zusammenstellung war — nach der Vorrede —, den Fachgenossen den Überblick über „die fruchtbaren Ergebnisse der Imidoreaktion zu verschaffen und ihnen zu ermöglichen, das darin noch verborgene edle Erz zu heben." Referent glaubt, daß hierzu die Erweiterung des allgemeinen Teils und der Wegfall des Neudruckes der experimentellen Arbeiten oder deren kurze Zusammenfassung in Tabellen dienlicher gewesen wäre. Von der Ausstattung ist die reichliche Verwendung von Papier und der Mangel eines Inhaltsverzeichnisses hervorzuheben. Sachregister ist vorhanden. T. B.

Köhler, W. H., Fabrikdirektor, Carbolsäure und Carbolsäurepräparate, ihre Geschichte, Fabrikation, Anwendung und Untersuchung. Mit 35 in den Text gedruckten Holzschnitten. VI. 192 S. Berlin 1891. JULIUS SPRINGER. Preis 4 Mark.

Das Büchlein bietet — in der bekannten guten Ausstattung des SPRINGER'schen Verlags — eine lehrreiche Übersicht über die Carbolsäure und das was technisch daraus an Präparaten, nicht aber Derivaten entsteht. Vf. bespricht Geschichte, Vorkommen, Bildung u. Konstitution (S. 1—23), die fabrikmäßige Darstellung (S. 24 bis 101), Eigenschaften, Verhalten und Anwendung (Seite 102—145) und Nachweisung, Bestimmung u. Prüfung (S. 146—192). Der Vf. beherrscht seinen Gegenstand völlig u. es handelt sich nicht um eine reine „Litteraturarbeit", die Litteratur ist aber ausgiebigst benutzt und nachgewiesen. T. B.

Preuß, W. E., Chemiker des W. C. SCHEIBLER'schen Laboratoriums (R. FRESENIUS) in Berlin. Leitfaden für Zuckerfabrikchemiker zur Untersuchung der in der Zuckerfabrikation vorkommenden Produkte und Hilfsstoffe. Mit 33 Textabbildungen. IV. 120. Berlin, JULIUS SPRINGER, 1892. Preis 4 Mark. Leinenband.

An eine einleitende Übersicht über die Zuckerarten und die Eigenschaften ihrer wichtigsten Vertreter (S. 1—11) schliefst sich die Besprechung der Rohrzuckerbestimmung durch Polarisation, spezifisches Gewicht und Inversion S. 12—35, und im speziellen Teil die Untersuchung der Rüben und Zwischenprodd. — Säfte, Melassen, Sirupe — sowie der Abfallstoffe — Schnitzel, Absüfswässer, Schlempe und der Fabrikationsbedürfnisse, Gase, Brennmaterial, Knochenkohle etc. Die Darstellung ist klar, vorausgesetzt ist aber allgemeine Laboratoriumspraxis und allgemeine Vertrautheit mit den in Betracht kommenden physikalischen Apparaten. Die Ausstattung ist gut. T. B.

Bauke, Fritz. Die RAOULT'sche Gefriermethode für die Molekulargewichtsbestimmung und ihr Nutzen für die chemische Forschung. Ein Kapitel aus der Entwicklungsgeschichte der modernen Chemie. Ehrenvoll anerkannte Preisarbeit der philosophischen Fakultät der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin 1890. 98 Seiten, Berlin, E. DRIESNER.

Eine fleifsige Zusammenstellung der Grundlagen, Folgerungen u. Anwendungen. Angeschlossen sind einige eigene Verss. über die Verwendung von *Anilin* als Lösungsmittel. Dies gefriert unterhalb 0°, die Best. des F. macht Schwierigkeiten, weil er sehr von der Reinheit des Anilins abhängt u. mit dem Dunkelwerden des Anilins stark fällt. Der F. sinkt von —6,45 für wasserklares Anilin bis —8,5 für dunkelbraunes. Die Konstante — nach RAOULT berechnet ist 58, daraus ergiebt sich als latente Schmelzwärme 24,5 Calorien. Untersucht wurde in Anilin Acetophenon, Naphtalin, Benzoësäure, Äthyläther, Benzol, A., Chlf., Campher, alle verhielten sich normal; Phenol ergab fast doppelten Wert, ebenso W. Auch ein anorganisches Lösungsmittel hat Vf. geprüft — das *Brom*, dessen F. Vf. bei —7,35 fand. Als Konstante ergiebt sich nach RAOULT 98,8, nach VAN'T HOFF 86, Bestimmungen mit Chlf. und CS_2 sprechen für die VAN'T HOFF'sche Zahl. A. und Ä. sollen sich in Br auch lösen, die Lsg. erfolgt unter grofser Wärmeentwicklung, u. es tritt Gefrierpunktserhöhung ein. Eine Lsg. liegt also nicht vor. T. B.

von Buchka, Dr. Karl, A. O. Professor an der Universität zu Göttingen. Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate unter Benutzung eines Manuskriptes des ARTHUR CALM, weil. Privatdozent zu Zürich XX, 634 Seiten, Braunschweig 1889—91. FRIEDRICH VIEWEG u. SOHN.

Preis 22.50 M. Eine ausführl. Beschreibung der Pyridin-, Chinolin- u. verwandter Verbb., auch der Alkaloide, in der Ausführung u. Ausstattung ähnlich der zweiten, MEYER'schen Auflage von KOLBE's grofsem Lehrbuch. Da die hier abgehandelten Verbb. im KOLBE-MEYER nicht neu bearbeitet sind, kann das Buch den Besitzern dieses Werkes empfohlen werden. T. B.

Christoff Christo. Die Rosenindustrie in Bulgarien. Kazanlik (Bulgarien) 1889, 49 Seiten und 1 Karte, sowie 6 Figg.

Das recht lesenswerte Schriftchen berichtet in 8 Abschnitten über Geschichtliches, Geographische Lage, Botanik, Anpflanzungen u. Kulturpflege, Ernte u. Dest., Rosenöl, Verfälschungen, Handel, einschliefslich eingehender Produktionsübersichten. Liebhaber von Rosenöl werden sich freilich nach der Lektüre mit Schaudern von dem bulgarischen oder türkischen Rosenöl abwenden, da nach der Versicherung des augenscheinlich wohl unterrichteten Vfs. aus Konstantinopel kein Gramm unverfälschtes Rosenöl ausgeführt wird u. im Produktionsgebiet schon die Rosen zwecks Verfälschung vor der Dest. mit Palmarosaöl (fälschlich Geraniumöl) besprengt werden. Die Einfuhr dieses Öles in Bulgarien ist allerdings seit 1888 untersagt. T. B.

Patente.

Kalle & Co., Biebrich a. Rh. *Darstellung von o-Tolylrosindulin.* Zur Herstellung von aromatisch substituierten Rosindulinen ist es nicht erforderlich, das Phenylrosindulin zunächst in Rosindon überzuführen u. dieses mit den betreffenden aromatischen primären Aminen zu verschmelzen, sondern es gelingt in den meisten Fällen direkt durch Erhitzen des Phenylrosindulins selbst mit primären aromatischen Aminen zu den substituierten Rosindulinen zu gelangen.

So erhält man z. B. durch 6-stünd. Erhitzen von 20 kg Phenylrosindulin mit 60 kg o-Toluidin auf 210° das o-Tolylrosindulin; dasselbe krystallisiert aus einem Gemisch von Bzl. und A. in lichtbraunen Nadeln vom F. 193°. Es ist durch reine gelbe Nüance, sowie durch seine leichtere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln vor dem Phenylrosindulin ausgezeichnet. Durch Sulfieren entstehen aus dem o-Tolylrosindulin wertvolle saure Wollfarbstoffe. (Pbl. **14**. 345. DRP. 67 115. 16/4. 91.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh. *Darstellung einer Rosindonsulfosäure.* Während aus der Phenylrosindulinmono- und -disulfosäure beim Erhitzen mit W. unter Druck Rosindon entsteht, werden unter denselben Bedingungen aus den Salzen der nachstehend beschriebenen Rosindulintrisulfosäure Salze einer Rosindonmonosulfosäure erhalten. Die hier zur Verwendung kommende Rosindulintrisulfosäure ist verschieden von der im Patent Nr. 45 370 Anspruch vier gekennzeichneten und bildet sich, wenn man die in der genannten Patentschrift für die Bereitung der Disulfosäure gegebenen Verhältnisse anwendet, jedoch dabei das Erhitzen auf dem Wasserbad so lange fortsetzt, bis eine durch W. gefällte Probe nach dem Abfiltrieren sich in k. W. vollständig löst. Die so erhaltene Rosindulintrisulfosäure krystallisiert, und ihre gut krystallisierenden Alkalisalze werden aus der wss. Lsg. durch Kochsalz gefällt. Die durch Erhitzen mit 20 Teilen W. auf 200° daraus dargestellte Rosindonmonosulfosäure scheidet sich aus der schwefelsauren Lsg. als orangegelber, unl. Niederschlag ab. Sie gleicht den Produkten des Patents Nr. 55 227. (Pbl. **14**. 346. DRP. 67 198. 7/3. 91.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung von Orangefarbstoffen.* Erhitzt man substituierte aromatische m-Diamine mit Ameisensäure, bezw. einem Gemisch von Glycerin und Oxalsäure bei Gegenwart eines Kondensationsmittels, so entstehen Farbstoffe, welche mit denjenigen des Patentes Nr. 59 179 identisch sind. Auch hier erfolgt unter Freiwerden von Ammoniak die Bildung des Akridinringes. Zur Anwendung kommen: Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthyl-m-phenylendiamin bezw. -toluylendiamin. Die so dargestellten Farbstoffe lösen sich in W. und Spiritus leicht mit orangeroter Farbe auf; die alkoh. Lsg. fluoresziert grün, konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die Farbbase wird von Ä. mit grüner Fluoreszenz aufgenommen. Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle. (Pbl. **14**. 346. DRP. 67 126. 21/5. 90.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung eines Trisazofarbstoffes aus Amidonaphtolsulfosäure.* Durch Einw. der Tetrazoverbindung des p-Amidobenzolazo-α-naphtylamins auf die Amidonaphtolsulfosäure, welche durch Erhitzen der Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes Nr. 57 114 mit Ammoniak entsteht, wird ein Farbstoff erhalten, welcher durch seine grofse Verwandtschaft zur ungebeizten Baumwolle und durch seine kräftige blauviolette Nüance ausgezeichnet ist. Auch läfst sich das Prod. auf der Faser abermals diazotieren und liefert dann nach dem Kombinieren mit Aminen, Phenolen u. dergl. neue Farbstoffe, welche wesentlich kräftiger und waschechter als die ursprünglichen Ausfärbungen sind. (Pbl. **14**. 346. DRP. 67 258. 1/9. 91.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Überführung tetraalkylierter Rhodamine in höher alkylierte Farbstoffe.* Die als Rhodamine bezeichneten m-Amidophenolphtaleïne vermögen als Farbbasen durch die Einw. von Halogenalkylen in neue Farbstoffe überzugehen, welche als Anisoline bezeichnet werden. Dieselben besitzen einen blaueren Farbenton, stärker basischen Charakter u. gröfsere Affinität zur Faser als die Ausgangsprodukte. Sie können entweder als Ammoniumverbb. oder als Ester der betreffenden Phtaleïne aufgefafst werden. Die Darst. geschieht in der gebräuchlichen Weise, indem man die Rhodaminbasen in alkoh. Lsg. mit Methyl-, Äthyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Methylen- und Äthylenchlorid, bezw. den entsprechenden Brom- oder Jodverbb. unter Druck auf eine Temperatur von über 100° erhitzt. Die Anisoline färben Baumwolle auch ohne Hilfe von Beizen. (Pbl. **14**. 168. DRP. 66 238. 12/12. 91.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines am Azinstickstoff alkylierten Indulins und von Sulfosäuren desselben.* Eine neue Gruppe von Indulinfarbstoffen erhält man aus den Eurhodinen und Eurhodolen, indem man diese Verbb. mit Anilin u. salzsaurem Anilin zunächst in Phenyleurhodin überführt und das so dargestellte Prod. durch Einführung einer Alkylgruppe in Farbstoff um-

wandelt. Die Herstellung des Phenyleurhodins erfolgt in der Weise, daſs man Eurhodin, bezw. Eurhodol mit dem gleichen Gewicht Anilin u. 2 Tl.n Anilinchlorhydrat ca. 2 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Das Phenyleurhodin zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Phenolalkohol den F. 230°. Durch Behandeln dieser Verb. mit Jodmethyl und Holzgeist auf 160—170° findet die Umwandlung in den Indulinfarbstoff statt. Dieses Indulin unterscheidet sich in seiner Zus. wesentlich von den anderen Repräsentanten dieser Gruppe, daſs es an Stelle der Phenylgruppe am Azinstickstoff eine Alkylgruppe enthält. Es besitzt die Zus. $C_{24}H_{18}N_2$ und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, in welchem sich die Base mit rein roter Farbe löst, den Schmelzp. 208—209°. Beim Anrühren mit 5%iger Salzsäure entsteht ein Brei des in W. ll. Chlorhydrats; dasselbe färbt tannierte Baumwolle sowie Seide rot. Durch Sulfurieren mit 23%iger rauchender Schwefelsäure erhält man eine in W. ll. Sulfosäure, welche Wolle im sauren Bad lebhaft rot färbt. (Pbl. **14**. 243. DRP. 66 361. 12/3. 92.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines beizenziehenden Farbstoffs aus Perchlornaphtalin.* In ähnlicher Weise wie aus Alizarinblau durch Einw. hochprozentiger, rauchender Schwefelsäure nach dem Verfahren des Patentes Nr. 46 654 neue Farbstoffe entstehen, können auch aus gechlorten Naphtalinen wertvolle beizenfärbende Farbstoffe erhalten werden. Die besten Resultate lieferte bis jetzt das Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$. Wird dasselbe mit der zehnfachen Menge 70%iger rauchender Schwefelsäure 48 Stunden bei 45—50° behandelt, so entsteht zunächst ein Zwischenprodukt, das beim Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge konz. Schwefelsäure auf 180—200° den Farbstoff selbst liefert. Derselbe scheidet sich beim Eingieſsen in Eiswasser als ziegelroter Nd. ab, der in A., Ä., Bzl., wie in Alkalien l. ist. Thonerdebeizen werden von dem Farbstoff bordeauxrot, Chrombeizen schwarzbraun bis schwarz gefärbt. (Pbl. **14**. 262. DRP. 66 611 30/1. 92.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon.* Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 6526 dargestellten wasserlöslichen Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon besitzen als solches geringe technische Bedeutung. Werden dieselben jedoch nach dem Verfahren der Patente Nr. 46 654 und 47 252 weiter behandelt, d. h. mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure auf ca. 130° erhitzt, so erhält man in W. unl. Farbstoffe, welche chromgebeizte Wolle in grünblauen bis rein blauen indigoähnlichen u. äuſserst echten Nüancen anfärben. Man kann hierbei so verfahren, daſs man das Dinitroanthrachinon zunächst mit 40%iger rauchender Schwefelsäure bei 100—130° in das wasserlösliche Prod. überführt und dieses entweder nach vorausgegangener Abscheidung oder auch direkt mit konz. Schwefelsäure bei 130° bis zur Wasserunlöslichkeit behandelt. Man erhält so einen Farbstoff, welcher sich in A. und Eg. mit roter Farbe und gelber Fluoreszenz, in Natronlauge mit blauer, ebenso in konz. Schwefelsäure mit braunroter Fluoreszenz löst. Aus Eg. krystallisiert derselbe in Nadeln, welche stickstoff- und schwefelfrei sind.

Ein Prod. von etwas grünerer Nüance entsteht, wenn man das Dinitroanthrachinon mit 12%iger rauchender Schwefelsäure auf 160° erhitzt und dann bis zur Wasserunlöslichkeit mit konz. Schwefelsäure auf 130° erwärmt. Der so dargestellte Farbstoff enthält, im Gegensatz zu dem erstbeschriebenen, Stickstoff und Schwefel. Die Prodd. werden entweder als Pasten oder in Form ihrer Alkalisalze zum Färben und Drucken verwendet. (Pbl. **14**. 327. DRP. 67 102. 5/11. 91.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Phenylrosindulin und dessen Sulfosäuren.* Wird α-Nitronaphtalin nach den Angaben der Patente Nr. 45 370 und 52 922 mit Anilin und salzsaurem Anilin verschmolzen, so bildet sich Phenylrosindulin. Man erhitzt z. B. 70 kg Nitronaphtalin, 180 kg salzsaures Anilin und 60 kg Anilin auf 150—190° ca. 15 Stunden lang. Nach dem Erkalten wird die Schmelze durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure von überschüssigem Anilin befreit; das zurückbleibende Rohindulin wird bei 50° getrocknet und in der im Patent Nr. 45 370 angegebenen Weise auf Sulfosäuren verarbeitet. (Pbl. **14**. 372. DRP. 67 339. 20/2. 92.; III. Zus.-Pat. zu 45 370. 6/5. 88. u. II. Zus.-Pat. zu 58 601. — C. **92**. I. 254.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R., *Darstellung eines gelben basischen Farbstoffs der Auramingruppe aus symmetrischem Dimethyldiamidodi-o-*

tolylmethan. Verwendet man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle des Tetramethyldiamidodiphenylmethans das symmetrische Dimethyldiamido-di-o-tolylmethan, so entsteht ein auraminartiger Farbstoff, der tannierte Baumwolle bedeutend grünstichiger färbt, als das Auramin des Handels, und sich vor diesem durch die Reinheit der Nüance auszeichnet.

Die Herstellung des Dimethyldiamido-di-o-tolylmethans geschieht durch Kondensation von Monomethyl-o-toluidin mit Formaldehyd unter dem Einfluſs der Salzsäure. Der Methankörper bildet farblose Tafeln vom Schmelzp. 86—87°.

Das daraus dargestellte Auramin krystallisiert aus Amylalkohol in Blättchen, ist ll. in W. und A. und färbt mit Tanin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle rein gelb mit grünem Stich. (Pbl. **14**. 404. DRP. 67 478. 10/5. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung einer neuen β-Naphtylamin- u. β-Naphtoldisulfosäure (C).* Bei der Behandlung der 1,5-Naphtalindisulfosäure mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure von 40° B. bei ca. 0° entsteht neben der α-Nitronaphtalindisulfosäure (1,4,8) eine β-Nitroverbindung, deren Natronsalz im Gegensatz zu dem der ersteren in W. swl. ist, und welche die Konstitution ($NO_2 : SO_3H : SO_3H = 2 : 4 : 8$) besitzt. Durch Reduktion entsteht daraus die entsprechende Amidodisulfosäure, welche durch die Schwerlöslichkeit ihrer Diazoverbindung, sowie durch die Unfähigkeit, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen, charakterisiert ist. Beim Erhitzen mit W. entsteht aus der Diazodisulfosäure glatt die β-Naphtoldisulfosäure (2 : 4 : 8), welche mit Diazosalzen besonders reine und echte Farbstoffe liefert. (Pbl. **14**. 151. DRP. 65 997. 13/12. 90.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure.* Die aus 1 Mol. p-Nitranilin mit Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten Azofarbstoffe vermögen, mit 1 Mol. der Tetrazoverbindungen der p-Diamine sogen. Zwischenprodd. zu bilden, welche dann mit einem weiteren Molekül eines Phenols oder Amins, bezw. deren Sulfo- und Carbonsäuren wertvolle Farbstoffe liefern.

Dieselben färben Wolle in saurem Bad, ungebeizte Baumwolle im salzhaltigen, neutralen oder schwach alkalischen Bad grün bis blauschwarz. (Pbl. **14**. 168. DRP. 66 351. 7/6. 91.; Zus.-Pat. zu 65 651. 28/2. 91. — C. **93**. I. 712.)

A. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β_2-monosulfosäure.* Durch Nitrieren der Naphtalin-β-monosulfosäure mit Salpeterschwefelsäure erhält man eine Dinitrosäure, welche bei der Reduktion eine $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-β_2-monosulfos. liefert. Die freie S. ist in k. W. schwer l.; ihre Natron-, Kali u. Ammoniaksalze sind sll. und mit Kochsalz nicht fällbar. Mit Salzsäure erhält man ein in Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat. Mit einem Äquivalent salpetriger Säure entsteht eine nicht reaktionsfähige Substanz. Die Säure verbindet sich mit einem u. mit zwei Äquivalenten von Diazokörpern. (Pbl. **14**. 326. DRP. 67 017. 15/4. 91.)

A. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung einer Amidonaphtoldisulfosäure aus der Diamido-α-naphtalindisulfosäure.* Aus der $\beta_1\beta_4$-Naphtalindisulfosäure (α-Säure von Ebert und Merz) läſst sich nach den Angaben der Patentschrift Nr. 61 174 eine Diamidonaphtalindisulfosäure darstellen. Wird diese mit verdünnten Mineralsäuren auf 110—120° erhitzt, so erhält man eine Amidonaphtoldisulfosäure, welche als Disulfosäure H bezeichnet wird. Die freie Säure ist in k. W. schwer, in h. leichter l. Die neutralen Salze sind ll. Mit salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, die sich aus der Lsg. in Form gelber Nadeln abscheidet. Diese Diazoverbindung wird durch Alkalien violett gefärbt. Diazokörper reagieren auf die Säure H unter Bildung von Azofarben. Die Umwandlung der Diamidonaphtalindisulfosäure in die Amidonaphtoldisulfosäure erfolgt auch beim Erhitzen mit 40% Natronlauge auf 200—210°, oder mit W. u. mit Kalkmilch, indessen ist es dabei zur Vervollständigung der Rk. nötig, die Schmelze nach dem Ansäuern noch 12 Stunden am Rückfluſskühler zu kochen. (Pbl. **14**. 345. DRP. 67 062. 16/12. 90.)

Schluſs der Redaktion: den 30. Mai 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 25. 21. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Über das ultraviolette Linienspektrum des elementaren Bors.* Das Funkenspektrum von Bordiamanten, die, in reinem Blei gefafst, als Elektroden verwendet wurden, wurde photographiert und nach Eliminierung der fremden Linien ausgemessen. Es wurden aufser den bekannten sieben Linien vierzehn neue charakteristische Linien im ultravioletten Teile des Borspektrums gefunden, die meist aus charakteristisch hervortretenden Doppellinien bestehen. Die neuen Linien haben λ 3957,9, 3941,7, 3829,3, 3824,5, 3246,9, 2689,0, 2686,2, 2388,5, 2267,0, 2266,4, 2088,8, 2088,4, 2066,2 und 2064,6. Dasselbe Linienspektrum erhält man auch, wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre starke Flaschenfunken zwischen mit Borsäure getränkten Kohleelektroden überschlagen läfst. Diese Methode erscheint zum Nachweis von Bor in seinen Verbb. sehr geeignet. (SWi. [13/4.*]; Sep. v. Vf.)

BODLÄNDER.

Georges Lemoine, *Zersetzung der Oxalsäure durch Ferrisalze unter dem Einflusse der Wärme.* Die Zers. erfolgt nach der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6 + C_2O_3.HO = 2FeCl + HCl + C_2O_4.$$

Bei 40—50° ist die Zers. noch ganz unbedeutend, bei 100° auch noch langsam, bei 120° im geschlossenen Rohre schnell. Nennt man y die zersetzte Menge, p die zersetzbare Menge u. t die Zeit, so läfst sich die Geschwindigkeit der Rk. durch:

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = k\left(1 - \frac{y}{p}\right), \quad \text{woraus} \quad \log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -0{,}434\,kt$$

ausdrücken. Bei 100° giebt der Vers. $k = 0{,}16$, bei anderen Temperaturen θ:

$$\log k = -20{,}615 \times \frac{114{,}49 - \theta}{273 + \theta}.$$

W. beschleunigt die Zers. Der Einfluſs der Verd. vermindert sich etwas mit der Temperatur. Ein kleiner Überschufs von Oxalsäure über das äquimolekulare Verhältnis beschleunigt, ein grofser Überschufs verlangsamt die Rk. Bei Vermehrung des Eisenchlorids wird die Rk. langsamer. Ein Einfluſs poröser Körper (Platin) ist nicht wahrnehmbar. Das Ferrioxalat ist im Vakuum eingedampft $Fe_2O_3.3C_2O_3.4HO$. Bei 100° zers. es sich in Ferrooxalat:

$$Fe_2O_3.3C_2O_3 = 2(FeO.C_2O_3) + CO_2.$$

Die Geschwindigkeit der Rk. ist nach dem Vers. bei 100°:

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \alpha\left(1 - \frac{y}{p}\right)^n = 0{,}47\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4{,}4}.$$

(Cr. **116**. 981—83. [1/5.*].) SACHSSE.

Lord Rayleigh, *Über die Dichten der wichtigsten Gase.* In den früheren Untersuchungen (**88**. 449; **92**. I. 849) hat der Vf. das Verhältnis der Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, und dabei kam es nicht so sehr darauf an, das Volum des Gefäfses oder den Druck genau zu kennen. Um aber absolute Werte der D. der Gase zu erhalten, mufste der Druck, unter dem dieselben gefüllt waren, genau ermittelt werden, u. um dies zu können, konstruierte der Vf. ein Manometer, Fig. 89, welches mittels des Rohres *E* direkt mit dem zu füllenden Gefäfs in Verb. war, und durch welches das Gas in demselben unter immer gleichen Druck gesetzt wurde. Als Fehler der üblichen Barometer ist zu betrachten, dafs man nicht sicher ist, ob das Vakuum über dem Quecksilber genügt, ferner, dafs die Ablesungen beider Niveaus ungenau sind, namentlich wegen der Lichtbrechung in den Röhrenwandungen, und dafs auch die Benutzung eines Kathetometers nicht immer befriedigende Resultate ergiebt. Zur Feststellung des Niveauunterschiedes benutzte der Vf. den Eisenstab *A*, mit dessen beiden Spitzen die Quecksilberoberflächen zur Berührung gebracht wurden. Das in den Kammern *C* u. *B* befindliche Quecksilber kommuniziert mittels des Rohres *F*. Das Vakuum in der oberen Kammer wird durch die Töpler'sche Luftpumpe, die mittels des Rohres *D* angeschlossen ist, hergestellt und kontrolliert. Der Eisenstab dringt durch das verjüngte Ende der Kammern; der Verschlufs wird durch Kautschukschläuche *H* und *G* hergestellt und dadurch gesichert, dafs die Röhren *I* und *K* mit Quecksilber gefüllt sind. Die Füllung des Barometers erfolgt durch Bewegung des Gefäfses *N*, welches durch den Schlauch *ML* mit dem Barometer verbunden ist, und die feinere Einstellung nach Verschlufs des Hahnes *O* durch die Klemmschraube *P*. Das Zwischenreservoir *Q* dient dazu, um den Barometerinhalt zeitweilig in dieselbe entleeren u. eine frische Oberfläche in beiden Kammern *B* u. *C* herstellen zu können, wenn dieselbe trübe wurde. Der Hahn bei *D* war gewöhnlich geöffnet und nur zeitweilig zur Kontrolle des dichten Schlusses verschlossen. Die Länge des Eisenstabes bei 15° war nach Vergleichung mit dem englischen Urmafs 762,511 mm.

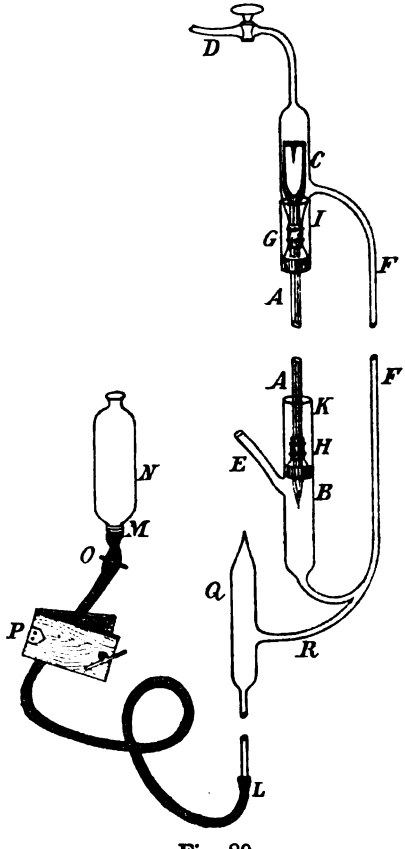


Fig. 89.

Der Wasserinhalt des zur Wägung der Gase bestimmten Gefäfses wog bei 0° 1836,30 g, woraus sich der Rauminhalt bei 0° zu 1813,52 ccm ergab. Die Füllung der Gase erfolgte bei 0°. Nach Berücksichtigung der Korrekturen für die Längenausdehnung des den Druck messenden Eisenstabes, für die Ausdehnung des Quecksilbers und die Änderung der Erdanziehung durch die geographische Breite ergab sich das Gewicht der Gase, bezogen auf W. von 4°, wie folgt:

Luft	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
0,001 293 27	0,001 429 52	0,001 257 18	0,000 090 009.

Die D. des Wasserstoffes wurde nicht direkt ermittelt, sondern aus den früheren Bestimmungen der relativen Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff und *D* des letzteren berechnet.

Die D. des Sauerstoffes zeigte nur sehr geringe Abweichungen, wenn das Gas aus dem Gemisch von Kalium- und Natriumchlorat, aus Permanganat oder durch Elektrolyse bereitet war. Stickstoff wurde aus Luft durch Leiten derselben über erhitztes Kupfer isoliert. Der durch Verbrennen von Ammoniak in Luft oder Sauerstoff dargestellte Stickstoff war leichter als der aus Luft erhaltene, und zwar ist der Gewichtsunterschied am gröfsten — $^1/_2$% —, wenn die Verbrennung in Sauerstoff erfolgt, wobei also aller Stickstoff aus dem NH_3 stammt. Der Vf. hält es, da Verunreinigungen mit Wasserstoff, Ammoniak oder W. nicht vorliegen können, für möglich, dafs der Stickstoff teilweise dissociiert ist. (Royal Society; ChN. **67**. 183—85. 198—200. 211—12.) BODLÄNDER.

Eugen Lellmann und **Johannes Schliemann**, *Über die Affinitätsgröfsen der Säuren* (3. Abhandlung). Unter Anwendung derselben schon früher (**92**. II. 243. 281) beschriebenen Methode zur Bestimmung der Affinitätsgröfse der schwächeren organischen Säuren dehnten Vff. ihre Versuche auf mehrere Glieder der Fettsäurereihe aus und fanden, dafs auch hier Unterschiede bei den OSTWALD'schen Resultaten sich zeigten. Die von Vff. gefundene Reihenfolge der Säuren entspricht mehr dem von vornherein Wahrscheinlichen, da sich in derselben von der Ameisensäure bis zur Caprylsäure eine stete, durch keine Ausnahme unterbrochene Abnahme der Affinitätsgröfsen findet. Die Dissociationskonstanten (OSTWALD) sind daher nicht als direktes, allgemein gültiges relatives Mafs für die Stärke der Säuren anzusehen.

Mittelwerte von $\varkappa$: n-Buttersäure = 10,47; — Capronsäure = 8,72; — Caprylsäure = 7,63; — Isobuttersäure = 8,21; — Mandelsäure = 56,67; — Dipyridylcarbonsäuren = 44,11; — Phenylpyridincarbonsäure = 28,96; — Sorbinsäure = 13,02; — α-Naphtoësäure = 21,62; — Phenylessigsäure = 17,7; 19,8 und 22,2, welche drei verschiedene Gleichgewichtszustände in einander übergehen können; — Hydrozimmtsäure = 13,95; 13,97; 11,88; 11,96 u. 13,85, (die kleinere Affinitätsgröfse kann in die gröfsere übergehen). Der bei gewissen Substanzen eintretende Affinitätswechsel beruht wahrscheinlich auf Veränderungen der Atomabstände oder selbst der Bindungsweise der Atome (also der Konstitution).

Eine beigefügte Zahlentabelle ist so angeordnet, dafs sich in jedem Felde das Verhältnis der $\varkappa$-Werte derjenigen Säuren befindet, welche am Ende der horizontalen und vertikalen Reihen stehen, und dafs ferner in demselben Felde darunter das Verhältnis der OSTWALD'schen Dissociationskonstanten zu einander angegeben ist. (A. **274**. 141—56. 21/3. [11/1.]. Tübingen. Univ.-Lab.) WACHTER.

Eugen Lellmann und **Johannes Schliemann**, *Über die Affinitätsgröfsen der Säuren.* (4. Abhandlung). Affinitätsmessungen von Säuren, welche von Vff. in Wasser ausgeführt wurden, zeigten, dafs sich hier das GULDBERG-WAAGE'sche Gesetz nicht bestätigt findet. Als Indikator wurde das saure Kaliumsalz der Sulfosäure des m-Oxyanthrachinons $C_6H_4<[CO]_2>C_6H_2(OH)(SO_3OK)$ verwendet, welches Vff. *Xanthol* nennen, in W. gelb l. ist, für grüne Lichtstrahlen aber nicht so durchlässig ist, wie die Lsg. des Oxyanthrachinons.

Gefundene Werte für $\varkappa$ bei steigenden Konzentrationen: Ameisensäure = 56,78; 51,73; 39,44; 32,89; — Benzoësäure = 54,52; 33,86; — Zimmtsäure = 26,80; 23,77; — Nikotinsäure = 20,36; 15,84: — Cinchoninsäure = 22,17; 16,57; — Pikolinsäure = 8,74; 7,71.

W. erscheint daher als Lösungsmittel bei der Bestimmung der Affinitätsgröfsen als nicht geeignet, indem dasselbe ein zu aktiver Körper ist, welcher die Affinitätseigenschaften der darin gelösten Substanzen zu sehr, und zwar ungleichmäfsig beeinflufst.

Nach ARRHENIUS sollen sich die Aviditäten zweier Säuren bei einer gegebenen Verdünnung annähernd verhalten, wie ihre Dissociationsgrade bei derselben Verdünnung (bei Abwesenheit von fremden Körpern). Es müfsten demnach die Unterschiede in der Stärke der Säuren mit zunehmendem Lösungsmittel immer geringer werden, und sich die relativen Affinitäten immer mehr dem Werte 1 nähern. Die Resultate der Vff. zeigen aber das Umgekehrte: die Säuren werden mit zunehmender Verdünnung wohl stärker, rücken sich in ihren Affinitätsgröfsen aber nicht näher, sondern entfernen sich von einander.

Eine zweite, unter anderen Bedingungen angestellte Versuchsreihe zeigte ebenfalls, dafs die chemische Wirkungsintensität dem Dissociationsgrade nicht proportional ist. Die entgegengesetzte Ansicht schien nach OSTWALD durch die Vergleichung der Verseifungs- und Inversionsgeschwindigkeiten der Säuren mit dem elektrolytischen Leitungsvermögen eine Bestätigung zu finden. Die von OSTWALD für diese Vergleichung aufgestellte Tabelle bezieht sich nur auf eine einzige Konzentration für eine einzige Versuchsreihe. Andere Unterss. mit einer gröfseren Zahl von Konzentrationen ergaben zum Teil sichtbare Differenzen, welche man jedoch auf Nebenwirkungen zurückführen wollte. Die Reihenfolge der Säuren ergiebt sich nach den Unterss. der Vff. nach den Stärkegraden folgendermafsen, wobei die eingeschalteten Nummern die Stellung der betr. Säure in der OSTWALD'schen Reihe bedeuten. 1. p-Amidobenzoësäure (4); — 2. Isobuttersäure (10); — 3. Capronsäure (11); — 4. Buttersäure (12); — 5. o-Amidobenzoësäure (3); — 6. Propionsäure (8); — 7. Sorbinsäure (13); — 8. Essigsäure (14); — 9. p-Toluylsäure (18); — 10. m-Amidobenzoësäure (6); — 11. m-Toluylsäure (17); — 12. Zimmtsäure (16); — 13. Picolinsäure (1); — 14. Benzoësäure (19); — 15. α-Naphtoësäure (23); — 16. o-Toluylsäure (21); — 17. Phenylpyridincarbonsäure (2); — 18. Oxyisobuttersäure (20); — 19. Milchsäure (22); — 20. Nikotinsäure (9); — 21. Dipyridilcarbonsäure (15); — 22. Isonikotinsäure (5); — 23. Mandelsäure (25); — 24. Cinchoninsäure (7); — 25. Ameisensäure (24). — Hieraus ergeben sich die bedeutenden Differenzen zwischen der Reihe der Vff. und jener OSTWALD's. Zum Schlufs wenden sich Vff. gegen eine Polemik von S. ARRHENIUS gegen ihre früheren Abhandlgg. (A. **274**. 156—73. 21/3. [11/1.]. Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Anorganische Chemie.

J. W. Retgers, *Roter Phosphor ist nicht amorph.* Vf. hat roten Phosphor im polarisierten Licht untersucht, und zwar, um bei dem grofsen Lichtbrechungsvermögen desselben den störenden Einfluſs der Totalreflexion an den Rändern der einzelnen Partikelchen aufzuheben, suspendiert in einer ebenfalls sehr stark lichtbrechenden Fl., nämlich Jodmethylen. Bei der Betrachtung u. Mk. fand er, dafs kleine Flitterchen mit einer schön karmoisin-scharlachroten Farbe durchsichtig sind, und unter gekreuzten Nikols bei Drehung des Objekttisches deutlich Auslöschung in zwei zu einander senkrecht stehenden Richtungen zeigen. Nur äufserst kleine Teilchen zeigen diese einheitliche Auslöschung, die etwas gröfseren Teilchen scheinen aus mehreren Individuen zusammengesetzt zu sein. Möglicherweise ist die HITTORF'sche metallische Modifikation des Phosphors (Pogg. Ann. **126**. 217) nichts weiter als besser ausgebildete Krystalle des roten Phosphors, da dieselbe gleichfalls rotes Licht durchläfst und eine nicht sehr viel höhere D. hat. (ZAnorg. **3**. 399—401.) MUHLERT.

W. G. Mixter, *Über das Verhalten von Holzkohle gegen Halogene, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff.* Beim Erhitzen von Zuckerkohle und Lampenschwarz im Chlorstrome nahm die Kohle *Chlor* auf und gab dasselbe auch bei mehrstündigem Erhitzen im Vakuum nicht ab; die Menge des aufgenommenen Chlors stieg bis auf 27%. Gaskohle, Graphit und Diamant nahmen bei gleicher Behandlung kein Chlor auf. Brom und Jod wurden ebenfalls von Lampenschwarz und Zuckerkohle aufgenommen, aber in geringerer Menge, und beim Erhitzen im Vakuum gaben beide das Jod bis auf Spuren ab und hielten vom Brom nur 1,49%, resp. 0,26% zurück. Bei der Verbrennung der chlorhaltigen Kohle im Sauerstoffstrom bildete sich eine geringe Menge einer flüchtigen Chlorkohlenstoffverb. Chlf., Bzl., A., Ä. entzogen der chlorhaltigen Kohle kein Chlor, NH_3-Lsg. nur eine Spur. Beim Erhitzen der chlorhaltigen Kohle mit Aluminium entstand kein Sublimat von Chloraluminium. Es geht hieraus hervor, daſs das Chlor nicht durch Verdichtung auf der Oberfläche mechanisch von der Kohle zurückgehalten wird. Wäre dies der Fall, so müſste das Gas im Vakuum abgegeben werden, und es wäre wahrscheinlich, daſs die minder flüchtigen Substanzen, Brom und Jod, stärker als Chlor absorbiert würden. Es hätte ferner, da Holzkohle die chem. Vereinigung von Gasen begünstigt, durch Erhitzen der chlorhaltigen Kohle im Wasserstoffstrome sich schnell Chlorwasserstoff bilden müssen, der aber nur in sehr geringer Menge entstand. Die Versuche mit Gaskohle, die nur 0,035% Wasserstoff enthielt, mit Graphit und Diamant ergaben, daſs reiner Kohlenstoff Chlor nicht aufnimmt und es ist deshalb wahrscheinlich, daſs bei der Absorption von Chlor durch Zuckerkohle und Lampenruſs, die beide Wasserstoff enthalten, eine Substitution des Wasserstoffs durch das Chlor stattfindet.

Beim Erhitzen von Kohle in *Stickstoff* wird das Gas nicht aufgenommen, wohl aber halten Lampenruſs, Zuckerkohle und Blutkohle gebundenen Stickstoff bei hoher Temperatur sehr hartnäckig zurück und binden Stickstoff, wenn sie in einer Atmosphäre von NH_3 oder Stickoxydul erhitzt werden, wobei diese Gase zersetzt werden. Die entstehende Verb. scheint kein Paracyan zu enthalten, da dieses durch die Wärme als Cyan verflüchtigt werden würde. Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte nach Dumas, wobei aber die Kohle statt mit Kupferoxyd mit Kaliumchlorat vermischt wurde. — *Schwefel* wird von sehr reiner Kohle nur in Spuren aufgenommen, während eine weiche Kohle, die reich an Wasserstoff und Sauerstoff ist, sehr viel Schwefel beim Erhitzen in dessen Dampf oder im Dampf von CS_2 aufnimmt. Die Menge des Schwefels, der an CS_2 und andere Lösungsmittel nicht abgegeben und auch durch Erhitzen im Wasserstoffstrome nicht entfernt wird, stieg bei Anwendung der Kohle aus Filtrierpapier auf 46,60%. — Betreffs der Verbrennung von Kohle in *Sauerstoff* haben die Versuche des Vf. noch keine Entscheidung darüber gebracht, ob absolut trockner Sauerstoff keine Verbrennung der Kohle bewirkt, da die angewandte Kohle Wasserstoff enthielt und dadurch die Bildung von Wasserdampf verursachte. Es scheint bei Abwesenheit von W. vornehmlich Kohlenoxyd gebildet zu werden, und da dieses sich im trocknen Zustande erst bei sehr hoher Temperatur mit Sauerstoff verbindet, muſs Kohle sehr hoch erhitzt werden, damit die Verbrennung in einer Atmosphäre trocknen Sauerstoffs unterhalten wird. In einzelnen Fällen trat nach längerer Erhitzung der Kohle in Sauerstoff Explosion von Kohlenoxydknallgas ein, welches sich allmählich im Rohre angesammelt hatte. (Sil. [3] **45**. 363—79. Mai.)
Bodländer.

Henri Moissan und **Henri Gautier**, *Die spezifische Wärme des Bors.* Zu den Verss. diente das von Moissan dargestellte reine amorphe Bor. Die mittlere spezifische Wärme des Bors zwischen 0° und 100° wurde gleich 0,3066 gefunden. Diese Zahl ist höher als die von Weber gefundene Zahl, der zu seinen Verss. ausschlieſslich krystallisiertes Bor benutzte, das man jetzt nicht mehr als reines Bor anerkennen kann. Multipliziert man die Zahl 0,3066 mit dem Atomgewichte des Bors 11, so

erhält man die Zahl 3,3 statt 6,4, die nach dem Gesetze von DULONG u. PETIT zu erwarten gewesen wäre. Diese Atomwärme steigt mit der Temperatur, und wenn man die von den Vff. erhaltenen Resultate bis zu 400° extrapoliert, so erhält man eine 6,4 naheliegende Zahl. Beim Überschreiten dieser Temperatur hätte man eine höhere Zahl. Bestimmungen bei 400° haben Vff. nicht angestellt, da diese mit Bezug auf das Gesetz von DULONG u. PETIT insofern keinen Wert gehabt hätten, als dieses Gesetz von seinen Urhebern für die zwischen 0° u. 100° gemessenen spezifischen Wärmen aufgestellt worden ist. (Cr. **116**. 924—28. [1/5.*].) SACHSSE.

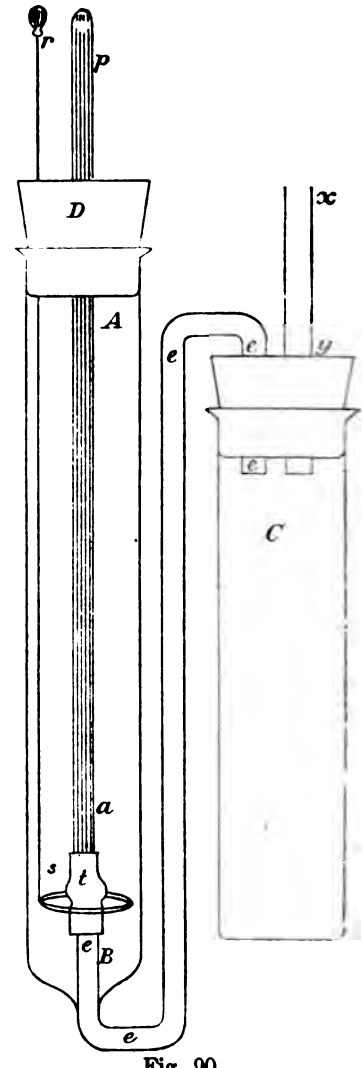


Fig. 90.

C. Poulenc, *Fluoride der alkalischen Erdmetalle. Strontiumfluorid*, SrF_2. Dasselbe entsteht bei Einw. von gasförmigem Fluorwasserstoff auf das Strontiumchlorid und bildet eine amorphe M., die in k. W. unl., in h. W. wl. ist. D. 2,44. *Bariumfluorid* wurde schon von SCHEERER und DRECHSEL krystallinisch erhalten. Vf. erhielt die Verb. ebenfalls krystallinisch durch Schmelzen des amorphen Fluorids mit Fluorkaliumfluorhydrat und Chlorkalium. Unter diesen Verhältnissen bilden sich schöne Oktaeder. *Calciumfluorid*. Auch diese Verb. ist bereits krystallinisch dargestellt. Schmilzt man amorphes Strontiumfluorid mit Alkalifluoriden zusammen, so erhält man das Fluorid in Oktaedern, dabei erfolgt aber gleichzeitig immer eine Zers. des Fluorids durch das Chlorid. Um diese Zers. zu vermeiden, kann man als Schmelzmittel Fluorkaliumfluorhydrat anwenden, wobei indes weniger gute Krystalle erhalten werden. Man erhält dagegen das Strontiumfluorid in regelmäßigen, durchsichtigen Oktaedern, wenn man gleichzeitig Chlorkalium u. Fluorhydrat als Schmelzmittel anwendet. (Cr. **116**. 987 bis 989. [1/4.*].) SACHSSE.

C. E. Linebarger, *Die Hydrate des Mangansulfats.* Zur *Bestimmung der Löslichkeit* der verschiedenen Hydrate innerhalb der Temperaturgrenzen von 10—60° wandte der Vf. den Apparat Fig. 90 an. In den Cylinder *A* ist das Rohr *e* eingeschmolzen, über welches der Kautschukschlauch *t* gezogen ist. In *t* wird etwas Glaswolle gesteckt und der Schlauch durch den Glasstab *ap* verschlossen, der durch den Kautschukstopfen *D* eingeführt ist. Der Rührer *rs* bewegt sich lose in *D*. Man füllt *A* zur Hälfte mit einer etwa 50%igen Lsg. von Mangansulfat, giebt von dem feingepulverten krystallisierten Hydrat, dessen Löslichkeit bestimmt werden soll, hinein, stellt in einen OSTWALD'schen Thermostaten,

läfst ihn unter häufigem Umrühren bei konstanter Temperatur 3—4 Stunden darin, zieht den Glasstab ap heraus und saugt vermittels des Rohres xy klare Fl. durch e nach C, bringt einen Teil derselben in ein TREVOR'sches Schiffchen (**91**. II. 102), verjagt das W. zuletzt bei 160—170° und wägt. Die Löslichkeit bei höheren Temperaturen als 60° konnte bestimmt werden, indem Lsgg. bekannter Zus. erwärmt wurden, bis eben eine Salzausscheidung eintrat, da die Löslichkeit bei hohen Temperaturen mit steigender Temperatur abnimmt. Unterhalb 10° erfolgte die Löslichkeitsbestimmung durch Schütteln in Bädern bestimmter Temperatur.

Für folgende Salze wurden die Löslichkeiten bestimmt:

$MnSO_4 + 7H_2O$. I. Reihe.

Temperatur			−10°	−8°	−5°	0°	5°	7°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. W.			50,11	50,93	51,53	53,61	54,83	56,62.

$MnSO_4 + 7H_2O$. II. Reihe.

Temperatur	−10	−5	0	5	10	15	20	25	35	45	54	58°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. Wasser	50,24	51,71	53,46	54,73	59,91	64,34	66,61	67,14	68,51	70,33	73,06	72,94.

$MnSO_4 + 6H_2O$.

Temperatur	−4	0	3	5	9	15	20	25	30	34	35	38°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. Wasser.	55,87	64,21	66,87	67,49	70,88	72,45	74,35	75,38	76,24	77,02	77,23	78,41.

$MnSO_4 + 5H_2O$.

Temperatur	0	2,5	4	7	10	15	20	25	30	32°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. Wasser.	58,05	62,41	64,22	66,83	68,05	72,33	75,16	78,63	79,16	80,38.

Temperatur	34	37	40	42	45	47,7	53	54°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. W.	82,04	83,91	84,63	85,27	86,16	86,95	88,89	89,08.

$MnSO_4 + 4H_2O$.

Temperatur	2,2	7,3	11	15	20	25	30
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. W.	57,88	61,78	64,01	67,12	69,93	72,33	74,67

Temperatur	35,5	40	45	48	52	56
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. W.	78,81	79,63	83,06	84,33	86,16	88,19

$MnSO_4 + 3H_2O$.

Temperatur	5	12	16	19	25	30	35	40	48	53	57°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. W.	54,68	60,56	63,41	65,12	66,85	67,38	68,31	70,63	71,89	72,81	73,17.

$MnSO_4 + 2H_2O$.

Temperatur			35	40	43	45	50	55°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. W.			68,88	75,31	77,63	80,07	83,16	68,27.

$MnSO_4 + H_2O$.

Temperatur	48	53	65	72	78	90	100	106	115	117°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. W.	87,98	86,10	84,33	82,73	79,13	75,63	71,27	70,14	69,78	68,81.

$MnSO_4$.

Temperatur			120	132	141	146	155	170°
Tle. $MnSO_4$ auf 100 Tle. W.			67,18	63,16	41,18	38,83	26,49	16,15°.

Das Heptahydrat scheidet sich unterhalb 5° aus, das Hexahydrat bei 2—5°, das Pentahydrat bei 10—15°, das Tetrahydrat bei 18—20°, das Trihydrat beim langsamen Erwärmen einer mit dem Heptahydrat gesättigten Lsg. von 7 auf 35°, das Dihydrat beim Eindampfen einer Lsg. von Mangansulfat auf dem Wasserbade oder durch langsame Krystallisation bei 43° und das Monohydrat beim Vermischen einer 70%igen Lsg. von 47° mit gleichviel 98%igem A.

Die Übergangstemperaturen der einzelnen Salze sind mit Genauigkeit nicht ermittelt worden und nur annähernd richtig sind die Beständigkeitsgrenzen:

Heptahydrat	Hexahydrat	Pentahydrat	Tetrahydrat
—10 bis —5°	—5 bis +8°	8—18°	18—30°

Trihydrat	Dihydrat	Monohydrat
30—40°	40—57°	57—117°.

Das Heptahydrat geht nicht direkt in das Hexa-, Penta- und Tetrahydrat über, sondern zunächst in das Trihydrat, das durch Wasseraufnahme die dazwischen liegenden Hydrate bildet. (AmCh. **15**. 225—48. April. Chicago.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Karl Brunner, *Über das dimolekulare Propionylcyanid und über die daraus dargestellte Äthyltartronsäure.* Das dimolekulare Propionylcyanid läßt sich leicht auf folgende Weise erhalten. 20 g Propionsäureanhydrid werden in 100 g Ä. gelöst, mit Eis gekühlt, 10 g gepulvertes Cyankalium eingetragen u. dann 3 Tage in einer verschlossenen Flasche durchgeschüttelt. Nun leitet man unter Kühlung einen langsamen Strom trockenen HCl-Gases hindurch und filtriert die Ä.-Lsg. von der abgeschiedenen Salzmasse. Es hinterbleiben nach dem Verdunsten des Ä. blätterige Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. A. (1 : 1) rein sind. Farblose, den Oxalsäurekrystallen ähnliche Säulen, F. 58°, K_{740}. 227—228° (unkorr.). In W. kl., in der Wärme l. es sich etwas, wobei Geruch nach CNH auftritt. In A., Ä. und w. PAe. ll. Bei der Verseifung mit Alkalien liefert es neben CHN nur Propions. Mit freiem Phenylhydrazin in Ä.-Lsg. entsteht unter Abspaltung von CHN das Hydrazid des Propionsäureanhydrids, $C_6H_5—N_2—H_2—CO—C_2H_5$. Bei der Verseifung mit rauchender Salz. in der Kälte erhält man 76% *Äthyltartronsäure* (Theorie 89%) nach der Gleichung:

$$[C_2H_5COCN]_2 + 5H_2O = C_3H_6O_2 + C_5H_6O_5 + 2NH_3.$$

Die Säure wurde durch Zers. des Pb-Salzes mit H_2S gereinigt und durch L. in möglichst wenig warmem W. und Verdunstenlassen der Lsg. in Form rhombischer Tafeln erhalten, welche nach Unters. von BECKE als Durchkreuzungszwillinge zweier trikliner Individuen aufgefaßt werden müssen. Die Krystalle enthalten 1 Mol. W., welches bei 60° im Vakuum vollständig entweicht. Lufttrocken hat die Säure F. 64 bis 70°, wasserfrei 115—116° unter Gasentw. Die NH_3-Lsg. giebt mit Bleiacetat u. Kupfersulfat allmählich krystallinisch werdende Ndd., unl. in h. W., wl. selbst in h. Essigs. Mit Zinkacetat entsteht nach längerem Stehen ein Nd., bestehend aus prismatischen Säulen. Das Barytsalz, aus ziemlich konz. Lsg. gefällt und aus W. umkrystallisiert, bildet schief abgeschnittene Prismen. Es enthält 2 Mol. W., von denen $1^1/_2$ über H_2SO_4, der Rest erst bei 180° vollkommen entweicht. Das Ag-Salz bildet farblose, nadelförmige Krystalle. — *Zersetzungsprodukte der Äthyltartronsäure.* Mit H_2SO_4 erhitzt, tritt reichliche Entw. von CO ein. Durch Erhitzen für sich auf 115 bis 180° spaltet sie sich in CO_2 und α-Oxybuttersäure. (MCh. 120—30. 2/3. Univ. Lab. Prag.) MUHLERT.

A. Michaelis, *III. Über Synthesen mittels Natriumphenylhydraxins* (3. Abhandlung). 5. *Über das Phenylpyrazolidin* von **A. Michaelis** und **O. Lampe**. Wird zu Natriumphenylhydrazin (aus 8 g Na und 60 g $C_6H_5.NH.NH_2$) unter trockenem Bzl. (250 g) Trimethylenbromid, $C_3H_6Br_2$ (35,5 g in zwei gleichen Teilen), gegeben, die Mischung zunächst sich selbst überlassen u. dann erhitzt (ca. 6 Stdn., Verschwinden der gelben Farbe), so resultiert *Phenylpyrazolidin* (I), $C_9H_{12}N_2$ (K. 160°, bei 20 mm, schwach gelbes Öl von eigentümlichem Geruch; D^{16}. 1,20; l. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg.; unl. in W.; ziemlich stark basisch; leicht oxydierbar; in konz. HCl purpurrot l., aus der Lsg. mittels W. grüner, harziger Nd.). Die Einw. verläuft daher in anderer Weise, als bei Äthylenbromid, u. läßt sich dieselbe durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_3H_6Br_2 + 2C_6H_5N.Na.NH_2 = \underset{CH_2-NH}{\overset{CH_2-CH_2}{\overset{\text{I}}{>}}}N.C_6H_5 + 2NaBr + C_6H_5NH.NH_2.$$

Wahrscheinlich wird zunächst ein unsymmetrisches sekundäres Phenylhydrazin, das Monobrompropylphenylhydrazin (II) gebildet, das dann in Phenylpyrazolidin u. Bromwasserstoff zerfällt.

$$\underset{NH_2}{C_6H_5N.CH_2.CH_2.CH_2Br} \overset{\text{II}}{=} C_6H_5N<\underset{NH-CH_2}{\overset{CH_2-CH_2}{|}} + HBr.$$

Derivate des Phenylpyrazolidins: 1. *Salzsaures Salz*, $C_9H_{12}N_2HCl$ (F. 167—168° unter Zers., weißes, krystallin. Pulver aus A. mittels Ä.), aus der äth. Lsg. der Base mittels konz. wss. Salzsäure. — 2. *Bromwasserstoffsaures Salz*, $C_9H_{12}N_2.HBr$ (F. 147°, krystallinisch, ll. in W., zerfließlich). — 3. *Jodwasserstoffsaures Salz*, $C_9H_{12}N_2.HJ$ (F. 131—132°). — 4. *Pikrinsaures Salz*, $C_9H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 102° unter Zers.; wl. in k. A.; l. in h. A.; gelbes, krystallin. Pulver). — 5. *Acetylphenylpyrazolidin*, $C_9H_{11}N_2.COCH_3$ (K. 231—232° bei 110 mm, dickes, fluoreszierendes, geruchloses Öl, ll. in A., Ä., h. W.), mittels Essigsäureanhydrid. — 6. *Benzoylverbindung*, $C_9H_{11}N_2.COC_6H_5$ (F. 79°, farbl. Blättchen aus Ä. mittels Lg.; unl. in W.), erhalten durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine alkal. Lsg. des Phenylpyrazolidins (Imidwasserstoff durch Säurerest ersetzt). — 7. *Benzylidenphenylpyrazolidin*, $C_{16}H_{16}N_2$ (K. 280—290° bei 100 mm, schwach gelbes Öl, schon durch Schütteln mit verd. Salzsäure zersetzt), durch Erhitzen (150°) der Base mit Benzaldehyd. — 8. *Diphenylpyrazolidinsemicarbazid*, $C_9H_{11}N_2.CONHC_6H_5$ (F. 114°, seideglzd. Blättchen aus sd. A.; ll. in h. A., h. W.; wl. in k. A., k. W.), mittels Phenylcyanat (1 Mol.), zunächst bei gew. Temp., dann vorsichtig Erwärmen. — 9. *Diphenylpyrazolidinsulfosemicarbazid*, $C_9H_{11}N_2.CS.NHC_6H_5$ (F. 164—165°, glzd. Nadeln, wl. in k. A., ll. in h. A., Bzl.), mittels Phenylsenföl (gew. Temp., alkoh. Lsg.). — 10. *1-Phenyl-2-methylpyrazolidin*, $C_9H_{11}N_2.CH_3$ (K. 175—180° bei 90 mm, farbl. oder schwach gelbl. Öl, stark basisch, l. in Ä.), mittels Phenylpyrazolidin (1 Mol.), Jodmethyl (2 Mol.), Ätzkali (entsprechend dem J) und Methylalkohol zunächst in Kältemischung, dann bei gew. Temp. (Rohr) unter Auftreten von Methan. — 11. *1-Phenyl-2-benzylpyrazolidin*, $C_9H_{11}N_2.CH_2C_6H_5$ (K. 225° bei 40 mm, schwach gelbl. Öl, mit $K_2Cr_2O_7$ in sehr verd. salzs. Lsg. blau, in weniger verd. Lsg. rot), mittels Benzoylchlorid und Ätzkali unter Zusatz von A. (Rohr; gew. Temp.). (A. **274**. 316—31. 7/4. [19/1.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus und **E. Stapelberg**, 14. *p-Chlor-o-toluylsäure und Derivate.* (Forts. zu **91**. II. 655. 657; **92**. I. 927; II. 42.) Da CLAUS den F. der durch Oxydation des m-Chlor-a-o-acetyltoluols erhaltenen p-Chlor-o-toluylsäure zu 170° (nach KRÜGER F. 130°) fand, wurde einerseits von CLAUS und BAYER (s. folgende Abhandl.) die KRÜGER'sche Unters. über die Monochlor-o-xylole wiederholt und andererseits von

Vft. p-Chlor-o-toluylsäure vom p-Chlor-o-toluidin aus dargestellt und Derivate derselben untersucht.

Das Ausgangsmaterial bildete p-Chlor-o-acettoluid, $C_9H_{10}ClNO$ (F. 140°, seideglzd., farbl. Nadeln aus sd. W.), erhalten aus o-Acettoluid (50 g in 100 g Eg.), in welches zunächst k. W. (doppeltes Vol.) und dann unter Eiskühlung Chlorkalklsg. (15%ig., 1 l) eingerührt wird. Durch Entacetylierung mittels alkoh. Kalilauge entsteht hieraus p-Chlor-o-toluidin, $(CH_3)^2.C_6H_3.Cl^4.(NH_2)^1$ (F. 16°, K. 246°, farbl. Krystallmasse), woraus durch Diazotieren und Behandeln mit kalter Kupfercyanürlsg. p-Chlor-o-tolunitril, $(CH_3)^2.C_6H_3.Cl^4.(CN)^1$ (F. 67°, kaum gelbl. Nadeln aus w. W.), resultiert. Längeres Kochen (16 Stunden) mit Kalihydrat (20 g KOH in 250 g W.) verseift das Nitril (22 g) zu p-Chlor-o-toluylsäure, $C_8H_7ClO_2$ (F. 172°, farbl. Nädelchen aus W., A.; ll. in h. W.), resp. deren Kaliumsalz, welche Säure zu p-Chlorphtalsäure, $Cl^4.C_6H_3(CO_2H)_2^{1,2}$, oxydiert wird.

Derivate der p-Chlor-o-toluylsäure: 1. Kaliumsalz, $CH_3.C_6H_3Cl.CO_2K + H_2O$, farbl. Nadeln, sll. in W. — 2. Ammoniumsalz, Nadeln, sll. in W., A. — 3. Calciumsalz, $(CH_3.C_6H_3Cl.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, farbl. Nadeln, ll. in W. — 4. Bariumsalz mit $4H_2O$, farbl. Nädelchen, sll. in W. — 5. Amid, $(CH_3)^2C_6H_3.Cl^4(CONH_2)^1$ (F. 183°, farbl. Nadeln aus h. W.). — 6. Äthylester, $CH_3.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_5$ (K. 258°, schwach gelbl. Fl. von obstartigem Geruch, unl. in W.; ll. in A. etc.).

Wird *o-Acettoluid* in gelöstem Zustande, am besten in alkoh. Eg.-Lsg., chloriert, so resultiert a,o-p-Dichlor-o-acettoluid, $C_6H_2(NHCOCH_3)^1(CH_3)^2Cl_2^{4,6}$ (F. 186°, farbl. Nadeln oder platte Säulen, fast unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in Eg., A.), von welchem man zu folgenden Verbb. gelangt: 1. a,o-p-Dichlor-o-toluidin, $C_7H_7Cl_2N$ (F. 53°, farbl., glasglzd. Nadeln aus h. A.). — 2. a,o-p-Dichlor-o-tolunitril, $CH_3.C_6H_2Cl_2.CN$ (F. 92°, farbl. Nadeln aus A.). — 3. a,o-p-Dichlor-o-toluylsäure, $(CH_3)^2.C_6H_2Cl_2^{4,6}(CO_2H)^1$ (F. 181°, farbl., glzd. Nadeln aus A.).

Das salpetersaure p-Chlor-o-toluidin, $(CH_3)^2.C_6H_3.Cl^4(NH_2)^1.HNO_3$ (F. 183°, rote Säulen und Prismen, auch hellrosa Platten aus W.), liefert a. beim Eintragen in reines Schwefelsäurehydrat (ca. 16—17-fache Menge, Eiskühlung) a,m-Nitro-p-chlor-o-toluidin, $(CH_3)^2.C_6H_2.(NO_2)^5Cl^4(NH_2)^1$ (F. 128°, durchsichtige, glaszd., prismatische Säulen, citronengelb, aus A.); b. beim Eintragen in 66%ige Schwefelsäure (ca. 25-fache Menge) neben der m-Nitroverb. das a, o-Nitro-p-chlor-o-toluidin, $(CH_3)^2.C_6H_2(NO_2)^6.Cl^4(NH_2)^1$ (F. 118—119°, gelbe, metallglzd. Blättchen aus A.).

Von diesen Nitroverbb. leiten sich ab: 1. a,m-Nitro-p-chlor-o-tolunitril, $(CH_3)^2.C_6H_2.(NO_2)^5Cl^4(CN)^1$ (F. 86°. dicke, braune Prismen aus A.). — 2. a,m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure, $(CH_3)^2C_6H_2(NO_2)^5Cl^4(CO_2H)^1$ (F. 193°, farbl., prismatische Säulen aus A.), auch beim Nitrieren der p-Chlor-o-toluylsäure entstehend (s. u.). — 3. a,o-Nitro-p-chlor-o-acettoluid, $(CH_3)^2.C_6H_2.(NO_2)^6Cl^4(NHCOCH_3)^1$ (F. 187°, rötliche, glasglzd. Nadeln aus PAe.). — 4. a,o-Nitro-p-chlor-o-tolunitril, $(CH_3)^2.C_6H_2.(NO_2)^6Cl^4(CN)^1$ (F. 140°, goldgelbe, glasglzd. Säulen und Prismen aus A.). — 5. a,o-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure, $(CH_3)^2.C_6H_2.(NO_2)^6Cl^4(CO_2H)^1$ (F. 189°, kaum gelbliche, glasglzd. Nadeln, ll. in Ä., A.).

Wird p-Chlor-o-toluylsäure mittels Salpetersäure (D. 1,52) unterhalb 110—120° nitriert, so resultieren als Hauptprod. a,m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure (F. 193°, s. o.) u. als Nebenprod. m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure, $(CH_3)^2C_6H_2(NO_2)^3Cl^4(CO_2H)^1$ (F. 186°, farbl., glasglzd. prismatische Säulchen aus A.), welche mittels ihrer Magnesiumsalze (Mg-Salz der letzteren leichter l. in W.) getrennt werden. Beide Mononitrosäuren werden mittels Salpeterschwefelsäure bei über 160° (Rohr) weiter zu m-a,m-Dinitro-p-chlor-o-toluylsäure, $C_6H(CH_3)_2^{2}(NO_2)^{3,5}Cl^4(CO_2H)^1$ (F. 212°, farbl. Nadeln oder Bänder aus A.), nitriert.

Entsprechend dem Gesetz (SCHÖPFF), daſs ein Chloratom, welches zu einer, resp. zwei Nitrogruppen o-ständig und zugleich zum Carboxyl p-ständig ist, sich leicht

umsetzen läfst, giebt die a,m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure, beim Digerieren (½ Stunde, 160—170°) mit Anilin (3-faches Gewicht) quantitativ a,m-Nitro-p-anjlido-o-toluylsäure, $(CH_3)^2.C_6H_2.(NO_2)^5(NHC_6H_5)^4(CO_2H)^1$ (F. 223°, orangerote Nadeln). (A. **274**. 285—304. 7/4. [19/1.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus und **R. Bayer**, 15. *Über die Monochlorderivate des o-Xylols und ihre Beziehungen zu den Chlor-o-toluylsäuren.* Bei Wiederholung der Untersuchung KRÜGER's fanden Vff. die Angaben desselben im wesentlichen bestätigt, bis auf den einen Punkt, dafs KRÜGER die beiden Chlor-o-toluylsäuren, welche bei der Oxydation des bei 191,5° sd. p-Chlor-o-xylols entstehen, mit einander verwechselt hat. Die Chlorierung des o-Xylols geschah nach WILLGERODT's Methode (Eisen als Halogenüberträger) und wurde hierbei ein Monochlorprod. (K. 190—192°; Ausbeute 60—65% der Theorie) neben unverändertem KW-stoff und einem über 200° sd., aus einem Gemenge von wenig Monochlor- mit vorwiegend Dichlorverb. bestehenden Produkt erhalten. Die Sulfonierungsverss. ergaben, dafs das Monochlorprodukt aus ungefähr 85 Tln. (4)-Chlorverb. und 44 Tln. (3)-Chlorverb. bestand.

Sulfonsäuren: 1. (4)-Chlor-o-xylyl-(5)-sulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}Cl^4(SO_3H)^5$ (perlmutterglzd. Blätter, resp. farbl. Nadeln und derbe Säulchen, ll. in W.), aus dem in h. W. ll. Bariumsalz. — 2. (3)-Chlor-o-xylyl-(6)-sulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)^{1,2}Cl^3(SO_3H)^6 + 2H_2O$ (farbl., prismatische Nädelchen aus W.; weniger l., als die Isomere), aus dem in h. W. wl. Bariumsalz.

Bei der Oxydation mittels Salpetersäure (D. 1,1; Rohr; 160°, 5—6 Stdn.) liefert das unsymmetrische Chlor-o-xylol (K. 191,5°) neben p-Chlor-o-toluylsäure (F. 170°; leichter l. Kalksalz bildend) die a,m-Chlor-o-toluylsäure, $C_6H_3(CH_3)^2Cl^5(CO_2H)^1$ (F. 130°, resp. 137°?; giebt ein wl. Kalksalz), welche beide am besten durch partielles Auflösen der Kalksalze getrennt werden.

Das benachbarte Chlor-o-xylol (K. 189,5°) wird durch HNO_3 (D. 1,1) bei 160° nur zu m-Chlor-o-toluylsäure, $C_6H_3(CH_3)^2Cl^5(CO_2H)^1$ (F. 155°, resp. 156°) oxydiert.

Bei der Chlorierung der o-Toluylsäure (STAPELBERG) resultiert das benachbart gechlorte Derivat (F. 156°) in untergeordneter Menge und die a,m-Chlor-o-toluylsäure (F. 137°) als Hauptprodukt. (A. **274**. 304—11. 7/4. [19/1.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Michaelis und **H. Siebert**, *II. Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide.* Wie zu erwarten war, entstehen bei der Rk. von Thionylchlorid auf Säureamide keine Thionylverbb., sondern Nitrile nach der Gleichung:

$$R.CO.NH_2 + SOCl_2 = R.CN + SO_2 + 2HCl,$$

wobei R einen einatomigen KW-stoffrest bezeichnet. Diese Rk. ist eine allgemeine, man erhält bei derselben aufser dem gasförmig entweichenden Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd keine Nebenprodukte, und kann dieselbe daher als bequeme Darstellungsmethode der Nitrile dienen. Resultate: 1. Thionylchlorid und Acetamid, ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels zusammengebracht, reagieren zunächst heftig mit einander. Die Rk., durch Erhitzen (8—10 Stdn.) zu Ende geführt, liefert unter SO_2- und HCl-Entw. *Acetonitril* (K. 82°; Ausbeute ca. die Hälfte des Amids).

2. Thionylchlorid (12 g) und Propionamid (6 g) liefern analog in gleicher Ausbeute *Propionnitril* (K. 98°). — Sowohl bei Acetamid, als bei Propionamid erfolgt die gleiche Rk. auch bei Ggw. von Bzl., es ist jedoch die Trennung des resultierenden Nitrils wegen der nahen KK. schwierig.

3. Thionylchlorid (10 g) zu 10 g Benzamid in 50 g Bzl. gegeben und erwärmt, liefern unter HCl- und SO_2-Entw. reines *Benzonitril* (Ausbeute über 80%).

4. Die Einw. von Thionylchlorid (10 g) auf m-Nitrobenzamid (10 g) geschieht am besten ohne Bzl.-Zusatz, indem man nach der ersten heftigen Rk. bis zur klaren

Lsg. erhitzt. Das Reaktionsprod. ist *m-Nitrobenzonitril* (F. 117°) in einer Ausbeute von 80—90% der theoretischen.

5. Thionylchlorid giebt mit m-Amidobenzamid unter HCl-Entw. einen blauvioletten Farbstoff (l. in Eg., durch W. wieder ausgefällt), welcher wahrscheinlich jenen aus primären aromatischen Aminen mittels Thionylchlorid oder Thionylanilin erhaltenen entspricht. (A. **274**. 312—15. 7/4. [19/1.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

Ph. Barbier, *Licaren*. Erhitzt man *Licareol* (**92**. I. 714) mit Essigsäureanhydrid auf 150°, so verliert es W. und geht in den KW-stoff $C_{10}H_{16}$ über, den Vf. *Licaren* nennt. Das Licaren ist eine sehr bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, die bei 176—178° sd., D_0. 0,8445. Seine Indizes bei 10° sind:

$$n_r = 1{,}4741 \quad \lambda_r = 645 \quad n_b = 1{,}4922 \quad \lambda_b = 452{,}6.$$

Das Licaren dreht nach rechts, also im umgekehrten Sinne wie das Licareol $[\alpha]_D = +7° 51'$. Es verbindet sich mit Brom und giebt ein Gemisch von einem festen und flüssigen Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Das feste Bromid schm. bei 103—104°. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung giebt das Licaren Terpenylsäure und Essigsäure. Sättigt man eine essigsaure Lsg. des Licarens mit trockenem HCl, so entsteht das Dichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$, ohne Einw. auf das polarisierte Licht, K. 155° ca. unter 39 mm Druck, D^0. 1,0446, dessen Indizes bei 15,4°:

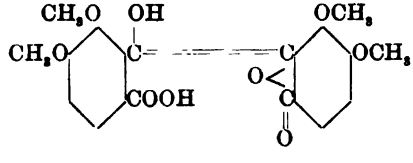
$$n_r = 1{,}4819 \quad \lambda_r = 645 \quad n_b = 1{,}4948 \quad \lambda_b = 452{,}6.$$

Dasselbe Dichlorhydrat erhält man auch bei direkter Einw. von trockener HCl auf Licareol. Mit Nitrosylchlorid entsteht aus dem Licaren das Nitrosochlorür, $C_{10}H_{16}{<}^{Cl}_{NO}$, das, mit sd. alkoh. Kali behandelt, das Nitrosolimonen oder Carvoxim, F. 72°, giebt. Der KW-stoff $C_{10}H_{16}$ ist ein aktives Limonen. (Cr. **116**. 993—94. [1/5.*].)

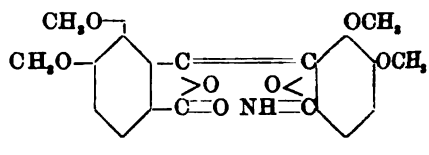
SACHSSE.

Richard Löwy, *Zur Kenntnis des Tetramethoxyldiphtalyls*. Vf. hat von diesem, von GOLDSCHMIDT und EGGER (**92**. I. 299) aus Opiansäureäthyläther durch Einw. von Cyankalium erhaltenen Körper einige Derivate dargestellt. *Tetramethoxyldiphtalyllactonsäure* (I) wurde erhalten durch nicht zu lange Einw. von alkoh. Kali unter Luftabschluſs. Hellgelbe Krystalle, die bei 212° anfangen zu sintern, bei ca. 290°

I



II



unter Zers. schmelzen. Rasch auf 215—220° erhitzt, liefert die S. unter Aufschäumen einen roten Körper. Die Säure ist l. in A., Ä., Bzl., PAe., Chlf., unl. in W., l. sich in Alkk. mit rotgelber Farbe. Die alkk. Lsgg. oxydieren sich leicht an der Luft, die NH_3-Lsg. reduziert $AgNO_3$. Bei der Einw. von HCl auf die alkoh. Lsg. wurde Tetramethoxyldiphtalyl wiedergewonnen. Mit konz. H_2SO_4 u. HNO_3 giebt die S. schöne Farbenrkk. Durch Einw. von Zink und Kalilauge auf das Tetramethoxyldiphtalyl wird die *Tetramethoxylhydrodiphtalyllactonsäure*, $(CH_3O)_2.C_6H_2(COOH).CH_2—CH—O—CO:C_6H_2(OCH_3)_2$, erhalten. Aus verd. A. erhält man sie in schneeweiſsen Krystallen, F. 186—187°, bei etwas höherer Temperatur Zers. unter Gasentw. Ll. in W., A., Ä., Bzl., wl. in PAe. In konz. H_2SO_4 l. sie sich zitronengelb, durch Spuren von HNO_3 intensiv smaragdgrün. Mit überschüssiger HJ-Säure und rotem

Phosphor erhitzt, liefert sie *Tetrahydrodibenzyldicarbonsäure*, $(OH)_2C_6H_2(COOH)CH_2—CH_2(COOH)C_6H_2(OH)_2$. In einer CO_2-Atmosphäre in A. gelöst und durch Verdunsten der Lsg. in Vakuum zum Krystallisieren gebracht, bildet die S. gelbe Krystallkrusten, die sich an der Luft bald grünlich färben, F. noch nicht bei 300°, ll. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe. Ihre wässerige Lsg., noch mehr die Lsg. in Alkk. sind unbeständig und reduzieren FEHLING'sche Lsg. Ein Tropfen Fe_2Cl_6 erzeugt eine kornblumenblaue Färbung, H_2SO_4: gelb, $H_2SO_4 + HNO_2$: violett. Das Ba-Salz krystallisiert mit 1 Mol. W. *Tetramethoxyldiphtalyldibromid* wurde durch Einw. von Br auf in Chlf. suspendiertes Di-phtalyl erhalten u. krystallisiert aus Chlf. in schönen zitronengelben, seideglänzenden Nädelchen. Bei 100° Beginn der Zers., bei 245° Erweichen, F. ca. 260°, über 300° Sublimation. L. in Chlf., A., Bzl., und in Ä. und PAe. Unl. in Soda-Lsg., l. in Kalilauge mit grüner Farbe. Die Chlf.-Lsg. zeigt schöne blaue Fluoreszenz. — *Tetramethoxyldiphtalylimid* (II) stellte Vf. dar durch Erhitzen der erstbeschriebenen Laktonsäure mit stärkstem Ammoniak im Rohr auf 100°. Aus Chlf. zitronengelbe Krystalle, bei 310° noch nicht geschmolzen, aber dunkel gefärbt, unl. in W., A., Ä., PAe., l. in Chlf. L. in H_2SO_4 zu einer rotgelben, rotfluoreszierenden Fl., durch eine Spur HNO_2 dann intensiv violett auch noch bei Verd. mit W. (MCh. **14**. 131—45. 2/3. Univ.-Lab. Prag.) MUHLERT.

Paul Fortner, *Über einige Derivate des Isochinolins*. Die *Nitrierung* des Isochinolins wurde wie beim Chinolin (KÖNIGS B. **14**. 99.) durch Einfließenlassen einer Lsg. der Base in konz. HNO_3 in Salpeterschwefels. und Erwärmen auf dem Wasserbade ausgeführt. Durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge aus dem mit W. verdünnten Rk.-Gemisch abgeschieden und aus h. W. umkrystallisiert, bildet das *Nitroisochinolin* schwach gelbliche, lange, haarfeine, seideglänzende Nadeln, F. 110°, l. in h. W., A., Ä. und Bzl., kl. in kaltem W. Dieselben enthalten 1 Mol. W., welches sie schon beim Liegen an der Luft unter Verwitterung abgeben. Die Verb. giebt mit SS. gut krystallisierende Salze. $C_9H_6N_2O_2$.HCl bildet, durch Verdunstenlassen seiner Lsg. in konz. HCl erhalten, gelbliche, tafelförmige, monokline Krystalle, F. 240°, von sehr starker Doppelbrechung. Das $PtCl_4$-Doppelsalz krystallisiert aus stark s. Lsg. in intensiv gelben, schön ausgebildeten, prismatischen, büschelförmig angeordneten Nadeln, Zers. über 300°, ohne zu schmelzen. Das Dichromat bildet rötlichgelbe Nädelchen, wl. in W., Zers. schon bei 100°, das Pikrat, aus alkoh. Lsg. erhalten, schön gelbliche, glänzende Blättchen vom F. 220°. Durch Erhitzen mit CH_3J unter Druck auf 100° wird das Jodmethylat erhalten. Aus Methylalkohol kommt es in gut ausgebildeten roten Prismen, F. 195°. Das Bromäthylat bildet kaum gefärbte lange, glänzende Nadeln, F. 219—220°. Die Verb. mit Benzylchlorid bildet, aus A. umkrystallisiert, schwach gefärbte Tafeln, F. 205°. Das Nitroisochinolin wird durch Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. in *v-Nitrophtalsäure*, F. 216°, übergeführt, es ist also B-1- oder B-4-mononitroisochinolin. Durch Erhitzen desselben mit Brom im Rohr auf 100° erhielt Vf. das von EDINGER und BOSSUNG (**91**. I. 628) umgekehrt durch Nitrieren von Bromisochinolin erhaltene Bromnitroisochinolin, F. 173°, welches das Brom im Pyridinkern enthält. Durch Reduktion des Nitroisochinolins mit $SnCl_2$ u. Salzs. entsteht *Amidoisochinolin*, das aus heißem W. in schwach gelb gefärbten Nadeln, F. 154°, krystallisiert. Das HCl-Salz, $C_9H_8N_2$.2HCl, wird aus konz. HCl in fast farblosen Krystallen erhalten, das $PtCl_4.C_9H_8N_2.2HCl$ fällt aus der mit A. versetzten konz. Lsg. des Chlorhydrats auf Zusatz von $PtCl_4$, das Pikrat als feiner Nd. bei Zusammenbringen der Lsg. des Chlorhydrats mit pikrins. Ammon. Durch Oxydation in bors. Lsg. mit Chlorkalk erhielt Vf. einen chlorhaltigen Körper, der durch Auflösen in h. Kalilauge nicht das erwartete Isocarbostyril, sondern ein in gelblichen, seideglänzenden Nädelchen (F. 238°) krystallisierendes Monochloroxyisochinolin lieferten. (MCh. **14**. 146—64. 2/3. Univ.-Lab. Prag.) MUHLERT.

OF THE UNIVERSITY

Physiologische Chemie.

P. Petit, *Vegetabilisches Nucleïn.* Nach früheren Unterss. des Vfs. ist das Eisen in dem Gerstenkorn im Embryo lokalisiert und dort in Nucleïnverbindung enthalten. Dieses Nucleïn, das Vf. aus gekeimter Gerste dargestellt hat, hat die Zus.:

C	H	N	P	Fe	Asche	SiO_2	O.
43,18	6,64	12,86	1,11	0,195	6,2	3,2	31,1.

Die Substanz enthält keinen Schwefel, was sie von den animalischen Nucleïnen unterscheidet. In Kochsalzlsg. quillt das Nucleïn auf und wird graulich, es giebt die MILLON'sche Rk. nicht und l. sich in Alkalien. Setzt man zu der ammoniakal. Lsg. Ferrocyankalium und dann überschüssige Essigsäure, so erhält man einen weifsen Nd., der nach und nach blau wird, um so schneller, je konzentrierter die Essigsäure, und je höher die Temperatur ist. Mit konz. HCl ist diese Umwandlung augenblicklich. Tannin giebt einen weifsen Nd. Diese beiden Rkk. hat BUNGE als charakteristisch für Nucleïne angegeben, man kann also die Substanz als ein wahres Nucleïn ansehen, u. das Versagen der MILLON'schen Probe zeigt, dafs keine Eiweifssubstanz beigemischt ist. Oxydiert man das Nucleïn mit Salpetersäure, so l. es sich endlich fast vollständig auf und giebt neben Oxalsäure noch eine andere Säure, die eine krystallisierte Phenylhydrazinverb. giebt. (Cr. **116**. 995—97. [1/5.*].) SACHSSE.

Horace T. Brown und **G. Harris Morris**, *Chemie und Physiologie der Laubblätter.* Die umfangreiche Arbeit zerfällt in mehrere Teile, von denen der erste über *die Stärke und Diastase* der Blätter handelt. Nach einer längeren historischen Einleitung wenden sich Vff. zu einer Prüfung der von SACHS angegebenen Methode zur Bestimmung der in Blättern erzeugten oder daraus ausgewanderten Stärke, die auf der Bestimmung des Trockengewichtes von genau bekannten Blattflächen beruht, welche von beiden Seiten neben der Mittelrippe herausgeschnitten worden sind. Da nicht alle Assimilationsprodd. als Stärke auftreten müssen, d. h. da diese nicht die notwendige Zwischenstufe zwischen allen Assimilationsprodd. zu sein braucht, so giebt die Methode allerdings nicht den Betrag der in einer bestimmten Periode assimilierten Stärke, aber doch den Betrag der Assimilationsprodd. überhaupt, vorausgesetzt, dafs sonst keine Fehlerquellen vorhanden sind. Diese können entstehen durch Schwankungen in den Gewichten der Blattflächen, wenn diese infolge örtlicher Verschiedenheiten in der Dicke und sonstigen Beschaffenheit grofs genug sind, um die Gewichtsschwankungen infolge der Assimilation zu verdecken. Über diesen Punkt haben sich Vff. zunächst Sicherheit verschafft und festgestellt, dafs die Methode den Anforderungen entspricht. Wahrscheinlich bleibt es aber, dafs Stärke in den Zellen nur gebildet wird, wenn die Bildung von Kohlehydraten gröfser ist als der Bedarf, und dafs die meisten Assimilationsprodd. niemals durch den Zustand als Stärke hindurchgehen müssen.

Die Lsg. der Stärke in den Blättern erfolgt durch Diastase. Wenn man dagegen Einwände gemacht hat, so liegt dies daran, dafs es häufig unmöglich ist, klare diastatisch wirksame Filtrate zu erhalten, während das Gewebe selbst oder ein trübes, schwebende Gewebsteile haltendes Filtrat energisch diastatisch wirkt. Die Prodd., die bei diesem Prozefs entstehen, sind dieselben wie bei Einw. von Malzdiastase: Maltose und Dextrin. Der Gehalt an Diastase schwankt in verschiedenen Pflanzen aufserordentlich stark. Die diastatische Aktivität der Blätter von Pisum sativum liegt zwischen $^1/_2$—$^1/_3$ von der des Malzes, an dem anderen Ende der Reihe von Blättern, die Vff. auf ihre diastatische Aktivität untersucht haben, stehen die Blätter von Hydrocharis Morsus Ranae mit einer sehr kleinen Aktivität, die indes vielleicht nur scheinbar ist, weil diese Blätter viel Tannin enthalten. Bemerkenswert ist, dafs die

Blätter der Leguminosen in bezug auf die diastatische Aktivität an der Spitze stehen. Eine Ausnahme bilden nur die Lupinenblätter, was Vff. wiederum durch deren Gehalt an Tannin erklären.

Der Gehalt an Diastase in den Blättern ist auch zeitlichen Schwankungen unterworfen. Die Diastase häuft sich mit der Entleerung der Blätter von Stärke und anderen Assimilationsprodd. an. Die Erklärung für diese Erscheinung finden Vff. durch Folgendes. In einer früheren Arbeit über die Keimung der Gramineen haben sie gezeigt, daſs das Epithel des Scutellums das Gewebe ist, das hauptsächlich Diastase sezerniert. Dieses Sekretionsvermögen wird in auffallender Weise vermindert, wenn der Embryo künstlich mit Kohlehydraten ernährt wird und daher nicht gezwungen ist, seine Nahrung aus dem Reservematerial des Endosperms zu ziehen. Ähnlich ist es auch in den Blättern. Solange diese während der Assimilation im Licht die l. Assimilate zu ihrer Verfügung haben, brauchen sie keine Diastase, sobald sie im Dunkeln und mit dem Aufhören der Assimilation auf die Stärke angewiesen sind, muſs die Diastaseproduktion steigen. Die Sekretion der Diastase ist dem Bedürfnis der Pflanze so angepaſst, daſs sie nur eintritt, wenn sie wirklich nötig ist, d. h. wenn l. Nährstoffe fehlen. Die Diastasesekretion ist mehr oder weniger eine Hungererscheinung.

Blattdiastase kann Stärkekörner l., wie Vff. an verschiedenen Beispielen zeigen. Mischt man z. B. Stärkekörner von Polygonum fagopyrum mit dem Pulver von lufttrockenen Erbsenblättern, und digeriert man das Ganze bei 30°, so werden die Körner entschieden angegriffen. Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit den Angaben WORTMANN's. Die Hauptstütze WORTMANN's für seine Annahme, daſs die Lsg. der Stärke nur von dem lebenden Protoplasma und nicht von einem stärkelösenden Enzym abhänge, ist unbedingt die Beobachtung, daſs die Stärke aus einem Blatte nicht verschwindet, wenn dieses unter Bedingungen gebracht wird, die der Atmung der Zellen feindlich sind (in eine CO_2-Atmosphäre). Vff. haben diesen Vers. nicht wiederholt, weil seine Resultate nicht entscheidend sind. Unter diesen Umständen müssen alle Umwandlungsprozesse aufhören, und deshalb bleibt auch die Diastase auf ihren ursprünglichen kleinen Betrag beschränkt und kann sich nicht vermehren. Mit der Unterdrückung der Atmung muſs auch die Wanderung der umgewandelten Stoffe aufhören. Diese häufen sich in der Zelle an und verhindern den weiteren Lösungsvorgang. Übrigens geben Vff. zu, daſs die ersten Stationen bei der Einw. auf die Stärkekörner des Blattes von dem lebenden Protoplasma abhängen. Bedenkt man aber 1. das konstante und reichliche Vorkommen von Diastase in Blättern, 2. die augenscheinliche Abhängigkeit dieser Diastase von dem Vorkommen von Stärke, 3. die merkwürdige Periodizität in dem Auftreten und Schwinden der Diastase und 4. die Beziehung dieser Periodizität zu dem Erscheinen und Schwinden der Stärke, so kann man die Anschauung WORTMANN's, daſs die Lsg. der Stärke in dem Blatte in keinem Falle durch ein stärkelösendes Enzym bewirkt werde, nicht annehmen.

In dem zweiten Teile ihrer Arbeit behandeln Vff. die Zuckerarten der Blätter, und zwar namentlich von Tropaeolum majus. Die einzigen Zuckerarten, die gefunden werden konnten, waren Saccharose, Dextrose, Lävulose und Maltose. Das Auftreten der Maltose wurde namentlich sichergestellt, weil damit ein weiterer Beweis dafür gegeben ist, daſs die Stärke in den Blättern durch Diastase in Lsg. gebracht wird. Vff. suchten nun weiter, die Bedeutung dieser Zuckerarten zu bestimmen, d. h. zu bestimmen, welche Zucker als Bildungsmaterial der Stärke, und welche als Umwandlungsprodd. derselben anzusehen seien. Nach dem Ausfall ihrer Bestimmungen kommen Vff. zu dem Resultate, daſs Maltose und Dextrose hauptsächlich als Atmungsmaterial fungieren, daſs Lävulose durch Inversion des Rohrzuckers entsteht,

und daſs dieser, wenigstens in den Blättern von Tropaeolum majus, der erste Zucker ist, der durch Synthese entsteht. Der Rohrzucker fungiert als vorübergehendes Reservematerial und häuft sich in den Zellen an, während der Assimilationsprozeſs vorschreitet. Sobald die Konzentration des Zellsaftes einen gewissen Betrag erreicht, wird der Rohrzucker in ein beständigeres Reservematerial, in Stärke, umgewandelt. Die Stärke ist also nicht das erste Kohlehydrat des Assimilationsprozesses, sondern entsteht aus vorher vorhandenem Rohrzucker. Der Rohrzucker wandert als Dextrose und Lävulose, die Stärke wird in Maltose umgewandelt. Dieser Prozeſs erfolgt aber nur dann, wenn in den Zellen ein gewisser Hungerzustand eingetreten ist, wenn also das erste Reservematerial, der Rohrzucker, aufgebraucht u. das zweite Reservematerial, die Stärke, angegriffen werden muſs. (JCh. **53**. 604—77. Mai.) SACHSSE.

Immanuel Munk, *Die Folgen einer ausreichenden, aber eiweiſsarmen Nahrung.* Für den Menschen kann als erwiesen gelten, daſs bei sehr reichlicher Ration von Kohlehydraten mit 40—50 g Eiweiſs für den Tag Stickstoff- und Körpergewicht wenigstens für 2—8 Tage behauptet werden kann. Ob aber auch für die Dauer, unbeschadet des Wohlbefindens und der körperlichen Leistungsfähigkeit, das Leben mit einer so kleinen Eiweiſsration gefristet werden kann, bleibt noch zu ermitteln. Vf. hat daher durch Verss. mit Hunden festzustellen gesucht, welches die Folgen eiweiſsarmer, aber an Fetten und Kohlehydraten gehaltreicher Nahrung sind, bei der durch Wochen hindurch zunächst N- und Körpergleichgewicht erzielt wird. Aus diesen Verss. leitet Vf. eine Reihe allgemeiner Ergebnisse ab.

Kommt es bei eiweiſsarmer (1,8—2 g Eiweiſs pro Kilogramm für Hunde von 10 kg), an N-freien Stoffen (Fett, Kohlehydrate) reicher Nahrung zum N- und Körpergleichgewicht, so bedarf es dazu ausnahmslos gröſserer Nährstoffmengen als bei einer Kost von mittlerem Eiweiſsgehalt (3—5 g Eiweiſs pro Kilogramm), und zwar muſs der Inhalt an potentieller Energie bei wenig Eiweiſs mindestens um 24%, höchstens um 39—41% höher sein als bei Nahrung mit mittlerem Eiweiſsgehalt. Auch bei dieser auſserordentlichen Höhe des kalorischen Wertes der Nahrung darf für einen Hund von 10 kg die Tagesgabe an Eiweiſs nicht unter 1,8—2 g pro Kilogramm heruntergehen, wenn überhaupt das N- und Körpergleichgewicht gewahrt werden soll. Eine solche eiweiſsarme Kost wird im Darme des Hundes auffallend gut verwertet, und es kann durch viele Wochen hindurch ein sehr niedriger Eiweiſsumsatz, entsprechend 2—2,2 g N = 13 g Eiweiſs bestehen.

Allein eine so eiweiſsarme, an N-freien Stoffen überreiche Kost vermag auf die Dauer den Appetit nicht rege zu halten. Bald früher, bald später tritt absolute Verweigerung der Aufnahme solchen Futters oder Erbrechen im direkten Anschluſs an die Futteraufnahme, zuweilen auch bei nüchternem Magen auf. Der Kräfteverfall wird erkennbar, noch ehe der Appetit und die Nahrungsaufnahme Not leiden. Als wesentliche Ursache stellt sich die Thatsache heraus, daſs mit der Dauer der eiweiſsarmen Nahrung die Ausnutzung der Nährstoffe im Darme, die anfangs sehr gut oder geradezu vorzüglich gewesen war, sich fortschreitend verschlechtert, und zwar trifft diese Schädigung in der Ausnutzung am stärksten das Fett, noch beträchtlich das Eiweiſs, am wenigsten die Kohlehydrate. Indem nun so weniger Eiweiſs und weniger Fett in die Säftemasse übertreten, kann das vorher bestehende N- und Körpergleichgewicht nicht gewahrt bleiben, und es beginnt eine langsam steigende N-Einbuſse und Gewichtsabnahme. Durch diese N- und zum Teil auch Fettverluste erklärt sich der im Verhältnis zu ihnen stehende Kräfteverfall, der schlieſslich bedrohlich wird, wenn durch Sinken des Appetits die Nahrungsaufnahme und Nährstoffresorption noch mehr Not leidet und zuletzt ganz aufhört. Die Schädigung der Verdauung und Resorption ist, von einer Ernährungsstörung der bei der Stoffaufsaugung aktiv beteiligten Epithelzellen des Dünndarmes abgesehen, wohl zumeist auf eine Abnahme

der Sekretion der Verdauungssäfte zurückzuführen, welche sich für einen Saft, die Galle, ziffernmäfsig nachweisen liefs.

Was den Eiweifsbedarf des Menschen anlangt, so hat Vf. schon vor mehreren Jahren dargethan, dafs es vollauf begründet ist, die Eiweifsration des Erwachsenen von mittlerem Gewicht (70 kg) und bei mäfsiger Arbeit bis auf 100 g herabzusetzen. Dafs diese Ration für die Dauer genügt, ist durch die Erfahrung sichergestellt. Andererseits ist noch nicht bewiesen, dafs ein Erwachsener auf die Dauer mit 50—80 g Eiweifs pro Tag ausreicht. Die bisherigen Versa. zeigen nur, dafs der Körper eine kurze Zeit lang sich auch bei einer so geringen Eiweifszufuhr auf dem stofflichen Gleichgewicht erhalten kann, nicht aber, dafs die Gesundheits- und Widerstandsfähigkeit, sowie die Leistungsfähigkeit bei steter Zufuhr so geringer Eiweifsmengen keinen Schaden erleidet. Wer diese Sätze erschüttern will, mufs dagegen Thatsachen vorbringen. Davon ist aber bei keinem unter den Vertretern der niedrigen Eiweifsnorm etwas zu entdecken. Somit wird es bis auf weiteres bei einem Satze von rund 100 g Eiweifs sein Bewendten haben. (VAr. **132**. 91—157. 22/4.) SACHSSE.

Schierbeck, *Die Kohlensäure- und Wasserausscheidung der Haut.* Das Versuchsindividuum befand sich in einem allseitig geschlossenen, heizbaren Kasten, aus welchem nur der Kopf herausragte. Der Kasten wurde mit dem PETTENKOFER'schen Respirationsapparat ventiliert, die Versuchsperson war in einer Versuchsreihe nackt, in anderen mit dicken, wollenen Unterkleidern versehen. Die CO_2-Ausscheidung betrug zwischen 29° u. 33° mit sehr geringen Schwankungen 0,35 g pro Stde., ca. 8 g in 24 Stdn., gleichgültig ob die Versuchsperson nackt oder bekleidet war. Steigt die Temperatur über 33°, so nimmt die CO_2-Ausscheidung plötzlich stark zu, so dafs sie bei 33,5—34° sogar die doppelte Höhe erreicht. Mit zunehmender Temperatur steigt sie weiter an, wenn auch nicht in demselben Verhältnis, bis zu 1,2 g pro Stunde bei 38,5°, den höchsten untersuchten Temperaturen.

Die Ausscheidung von W. besteht bei einer Temperatur bis zu 33° nur aus der Perspiratio insensibilis, darüber hinaus tritt Schweifsbildung ein. Der kritische Punkt ist also für die Ausscheidung von CO_2 und Schweifsbildung derselbe. Die Abgabe von W. selbst zeigt aber kein derartiges plötzliches Anwachsen wie die CO_2, sie ist vielmehr der Temperatur ziemlich proportional. Nimmt man an, dafs die Temperatur, die sich gewöhnlich in den Kleidern findet, 32° ist, so würden durch die Perspiratio insensibilis in 24 Stunden 2—3 l W. ausgeschieden werden. (Arch. f. Anat. und Physiol., physiol. Abt. 1893. 116; Cm. 1893. 305. 6/5.) SACHSSE.

Wilhelm Ebstein, *Verhalten der Pentaglykosen im menschlichen Organismus.* Aus Ergebnissen bei Fütterungsversa. mit Pentosen hat M. CREMER gefolgert, dafs Vfs. Ansicht, dafs die Pentosen im Organismus nicht assimiliert werden (vgl. **92**. II. 483. 655), mindestens nicht bewiesen sei. Da CREMER mit Kaninchen gearbeitet hat, Vf. sich aber lediglich mit dem Schicksale der Pentosen im menschlichen Organismus beschäftigt hat, so können sie unmöglich die Resultate, zu denen Vf. gelangte, widerlegen. Die Pentosen sind für die Ernährung weder gesunder, noch kranker Menschen tauglich, und hiervon wird auch durch die Fütterungsversa. von CREMER nichts geändert. (VAr. **132**. 368—69. 1/5.) SACHSSE.

Georg Salomon, *Bildung der Harnsäure.* Veranlafst durch die Arbeit von HORBACZEWSKI (**91**. II. 552) weist Vf. darauf hin, dafs die Bildung oder genauer gesagt das Freiwerden von Xanthinkörpern bei der Digestion von Organen zuerst von ihm vor 12 Jahren nachgewiesen worden ist. Vf. bringt diese Thatsache in Erinnerung, weil er Wert darauf legt, für das jetzt gewonnene bessere Verständnis der Harnsäurebildung schon damals eine der Grundlagen geschaffen zu haben. (VAr. **132**. 370. 1/5.) SACHSSE.

A. Kossel, *Über Dulcin.* Das von RIEDEL in den Handel gebrachte Dulcin (p-Phenetolcarbamid) wurde vom Vf. auf seine physiologischen Eigenschaften hin untersucht. Kaninchen vertrugen von diesem Süfsstoff 2 g pro Tag ohne Störung des Allgemeinbefindens. Ebensowenig hatten die gleich hohen Dosen auf Hunde von mittlerem Gewichte, über 3 Wochen lang hintereinander gereicht, irgendwelche Einw. auf die Freſslust, Munterkeit oder das Gewicht hervorgerufen. ZUNTZ hat den Süfswert des Dulcins auf 1 : 200 dem Rohrzucker gegenüber festgesetzt; die obige Dosis von 2 g entspricht daher 400 g Zucker. 10 g Dulcin auf einmal einem Tiere beigebracht, hatten Erbrechen u. stundenlanges Schwachsein verursacht. Hunde vertragen schon 4 g nicht mehr. Diese hohen Dosen wurden nur gegeben, um die Unschädlichkeit des Präparates kennen zu lernen. 0,1 g Dulcin pro 1 kg Hundegewicht, bezw. 2 g täglich können Monate hindurch ohne jede schädliche Nebenwirkung gereicht werden.

Zu dem gleichen Resultate gelangte **Ewald**, der obigem Vortrage seine eigenen Beobachtungen hinzufügte. Das Dulcin werde seines lieblichen Geschmackes halber gern genommen und zeige sich bei Diabetikern in der vom Fabrikanten hergestellten Mannitmischung (1 : 9) für die Darreichung besonders geeignet. Die ll. Pastillen von 0,25 g dieser Mischung enthalten 0,025 g Dulcin, entsprechend 5 g Zucker. Eine Tablette genügt zum Ansüfsen von einer Tasse Thee, Kaffee u. dgl. Irgendwelche Nebenerscheinungen hat EWALD nicht beobachtet, und sieht er die Verb. als eine völlig unschädliche an. (PZtg. **38**. 243. 19/4. [7/4.*]. Physiol. Ges. Berlin.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Raschig, *Über Desinfektion.* Im vorliegenden Prospekt über Desinfektionsmittel verlangt Vf., dafs dieselben, um wirken zu können, wasserlöslich sein müssen. Da der Ätzkalk diese Eigenschaft nicht besitzt, müsse man ihn aus der Liste der zuverlässigen Desinfektionsmittel streichen.“ (Vf. hat die Arbeiten über Desinfektion nicht verfolgt, sonst müfste er wissen, dafs gerade die Kalkmilch zu den sichersten und billigsten Desinfektionsmitteln gehört. D. Ref.) Das Gleiche, wie für den Kalk, gelte die mindergrädigen Carbolsäuren (15—60%), den Carbolkalk, das Kreolin, das im wesentlichen aus etwa 20%iger roher Carbolsäure besteht und sich nicht im W. löst, sondern damit nur eine Emulsion liefert. Das Sublimat ist zwar für alle Bakterien das stärkste Gift, doch besitzt es andere Eigenschaften, die es für die Grofsdesinfektion nicht verwertbar machen. Den Chlorkalk bezeichnet Vf. irrtümlich nicht als Desinfektionsmittel, sondern als Desodorans, obwohl durch viele Versa. festgestellt ist, dafs selbst verd. Lsg. von Chlorkalk namentlich auf Cholera- und Typhusbacillen schnell tötend einwirken. Zur Klasse der mehr desodorisierenden Stoffe rechnet er auch das Saprol, den Eisenvitriol u. das Kaliumpermanganat. Unter der Bezeichnung „*Kresol 50% wasserlöslich*“ bringt Vf. eine Lsg. von 100%iger roher Carbolsäure in konz. Seifenlsg. auf den Markt, welche nur auf das Zehnfache verd. zu werden braucht, um die durch die Ministerialverfügung vom August 1892 vorgeschriebene Carbolseifenlsg. (5%) zu geben. (Eine solche Carbolseifenlsg. 50% wurde bereits während der Cholerazeit 1892 von anderen Fabriken in den Handel gebracht.) Die Carbolseifenlsg., die man durch Wasserzusatz aus obigem Präparat gewinnt, ist klar. Vf. rühmt mit Recht an diesen verd. Lsgg., dafs sie vorzüglich desinfizieren, nicht ätzend auf die Haut und auf Gewebe wirken, Metallgegenstände nicht angreifen u. sich auch durch Auswaschen von den Gegenständen wieder leicht entfernen lassen. (Chem. Fabr. Ludwigshafen a. Rh. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Karl Amthor und **Julius Zink**, *Zur Fälschung des Himbeersirups.* In neuerer Zeit fälscht man Himbeersirup vielfach dadurch, dafs man den Himbeersaft bei

Darst. des Sirups beträchtlich mit W. verd. und die fehlende Farbe durch Malvenfarbstoff oder Kirschsaft ersetzt. Als Kriterium, ob eine Verdünnung mit W. stattgefunden hat, sehen Vff. den Säuregehalt an, da bei reinen Sirupen nach der Pharm. Germ., auf Weinsäure berechnet, von 0,6450 bis 1,35% schwankte. (Das Merkmal wird häufig illusorisch, da die Fälscher Weinsäure zuzusetzen pflegen. D. Ref.) Auch den Aschengehalt und P_2O_5-Gehalt möchten Vff. in Betracht ziehen. Der Aschengehalt variierte bei reinen Sirupen zwischen 0,1516 und 0,4091%, der P_2O_5-Gehalt zwischen 0,007 und 0,021%, also in sehr weiten Grenzen. Das Verhältnis von Saft zu Zucker war ungefähr 7 : 13. (ZNH. **7**. 130. Straßburg.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

G. Vulpius, *Über eine kleine chemische Beobachtung.* Schüttelt man zur Darst. von *Seifenspiritus* Olivenöl und alkoh. KOH-Lsg. in bestimmten Verhältnissen im Laufe eines halben Tages 8—10 mal kräftig durch, so ist die Verseifung vollendet. Ganz denselben Effekt erzielt man, wenn man das Gemisch von Olivenöl und alkoh. KOH-Lsg. nach dem ersten Schütteln längere Zeit, etwa 4 Wochen, stehen läßt und nur einmal oder zweimal kräftig durchschüttelt. Ja sogar ohne jedes Schütteln gelingt es, durch Berührung der beiden Flüssigkeitsschichten an einer mäßig breiten Fläche den Widerstand des Öles gegen den Angriff des KOH bedeutend herabzusetzen, wenn man das Gemisch nur lange genug stehen läßt. Vf. nimmt an, daß neben der unmittelbar wahrnehmbaren, chemischen Arbeit während der Berührung beider Fll. noch eine Lockerung des Gefüges der Ölmoleküle bis in erhebliche Tiefen der Ölschicht hinein stattfindet, und daß auch durch das Schütteln die noch unverseiften Ölteile der weiteren Einw. des KOH zugänglicher gemacht werden. (PCH. **34**. 233—35. Heidelberg.) HEFELMANN.

W. Zinkeisen, *Bemerkungen über die Fabrikation von Mineralsäuren.* Die meist aus Erdalkalicarbonaten und H_2SO_4 dargestellte CO_2 muß von mechanischen Beimengungen, bituminösen Substanzen, Schwefelwasserstoff und Luft befreit werden. Das letztere geschieht, indem man zu Beginn der Entwicklung das Gas sich ansammeln läßt und, nachdem ein gewisser Druck hergestellt ist, das Gemisch durch kurzes Öffnen des Hahnes entweichen läßt. Die Ggw. von Luft würde die Herstellung haltbarer Eisenwässer unmöglich machen. Die übrige Reinigung des Gases erfolgt durch Leiten desselben durch Holzkohle und Natriumcarbonatlsg., bei Ggw. von H_2S durch alkal. Ferrosulfatlsg. Die Imprägnation des W. mit CO_2 erfolgt in Deutschland meist durch einen diskontinuierlichen Prozeß, indem man eine gewisse Menge W. mit CO_2 unter Druck mischt, dann das über dem W. befindliche Gemenge von CO_2 mit der aus dem W. stammenden Luft entweichen läßt, von neuem reine CO_2 zuführt, mischt und den ganzen Inhalt des Mischgefäßes auf Flaschen zieht. In England ist ein kontinuierlicher Prozeß üblich, bei welchem beständig CO_2 und W. in das Mischgefäß geleitet und abgefüllt werden. Hierbei wird CO_2, Zeit und Raum erspart, aber die Entfernung der aus dem W. stammenden Luft kann dabei nicht erfolgen, und deshalb sind die nach dem kontinuierlichen Prozeß dargestellten Wässer minderwertig.

Als Sodawässer sollten nur kohlensaure Wässer mit einem gewissen Gehalt an Natriumdicarbonat verkauft werden dürfen; doch besteht über die Menge des Natriumdicarbonats keine bindende Vorschrift. Was in England als „Seltzer" verkauft werden soll, läßt sich nicht feststellen, da unbekannt ist, ob Seltzer eine Verdrehung von Selters oder von Sedlitz ist; im ersteren Falle müßte die Zus. des Brunnens von Niederselters als Vorbild genommen werden, und nur dieser mit 0,23% NaCl und 0,12% $NaHCO_3$ liefert ein brauchbares Tischgetränk, während das W. von Seidlitz

oder Sedlitz zuviel Magnesiumsulfat enthält. Auch das natürliche W. von Okarben wird zuweilen als Selzerwasser verkauft, aber dieses enthält zu viel Kalksalze, um eine Nachahmung desselben für den täglichen Gebrauch geeignet zu machen. Die künstlichen Mineralwässer haben insofern, abgesehen von der Billigkeit, einen gewissen Vorzug vor natürlichen, als bei ihrer Füllung sorgfältiger verfahren, und namentlich aus den Flaschen vorher durch CO_2 die Luft verdrängt wird. Das Unterlassen dieser Maßregel bewirkt bei Eisenwässern, daß aus denselben infolge Oxydation des Eisenoxyduls sich alles Eisen unl. ausscheidet. (JSI. **12**. 340—45. Glasgow and Scottish Section. Glasgow. [4/4.*].) BODLÄNDER.

Ludwig Reuter, *Über Chloroform und das Verhältnis seines Preises zur Reinheit.* Alle bisherigen Unterss. über die Haltbarkeit des Chlfs. haben dargethan, daß die Indifferenz gegen Schwefelsäure um so größer ist, je reiner das Chlf. Auch chem. reines Chlf. wird sich und muß sich zersetzen, und zwar schnell bei Abwesenheit von A. und Ggw. von Licht. So teilt E. R. SQUIBB (SQUIBB's Ephemeris 1893. Februar) mit, daß ein von ihm während des Amerikanischen Sezessionskrieges vor 30 Jahren hergestelltes und bis jetzt aufbewahrtes Chlf. sich bei der Öffnung der Flasche als unzersetzt erwies. Die Haltbarkeit des Salicylid- und Homosalicylid-Chlf. (S. 153. 154) ist eine verschiedene; letzteres scheint beständiger zu sein, als ersteres. Vf. fand, daß das aus diesen Verbb. freigemachte Chlf. sich ebenso schnell zersetzte, wie jedes andere chemisch reine Präparat, daß es also von den anderen Marken keine Vorzüge besitzt. Auch verbietet sich das Vorrätighalten, bezw. die Darst. des Chlfs. aus den ANSCHÜTZ'schen Verbb. für den Apotheker aus praktischen Gründen. Der Preis aller dieser Chloroformsorten ist ein sehr verschiedener, trotzdem sie alle nachweisbar den gleichen Reinheits- und Zersetzlichkeitsgrad besitzen. Daraus geht hervor, daß der Preis in gar keinem Verhältnis zur Qualität steht. (ApZ. **8** 189—90.) PROSKAUER.

Karl Arnold, *Lysol und Kreolin.* Nach GAWALOWSKI (Allg. Österr. Chem. u. Techn. Ztg. 1893. Nr. 1) soll das Kreolin dem Lysol in seinem Gehalte an wirksamen Stoffen um das Vierfache überlegen sein. Vf. hat seit ca. einem Jahre alle 14—24 Tage das Lysol auf die Gleichmäßigkeit seiner Zusammensetzung untersucht und darin 49,9—51,3% Phenole, 0,7—3,5% Kohlenwasserstoffe und keine Carbolsäure gefunden; die Reaktion der untersuchten Proben war neutral. Dagegen fand Verfasser in Übereinstimmung mit anderen Analytikern, daß das Kreolin stets in seiner Zus. schwankte; der Gehalt an Phenolen beträgt nie über 23%; früher enthielt es auch Carbolsäure, in der letzten Zeit fehlte dieselbe. Es wurde sogar ein Kreolin beobachtet, das nur 2% Kresole enthielt. Auch die Angaben, daß das Lysol Chlorsubstitutionsprodukte enthalte, beruht auf Irrtum. Der Gehalt an wirksamen Stoffen im Lysol ist doppelt so groß, als im Kreolin. (PZtg. **38**. 242—43. 19/4. Hannover Chem. Inst. d. Kgl. Tierärzt. Hochsch.) PROSKAUER.

Schubardt, *Bismuthum salicylicum basicum.* Vf. bezeichnet die von VULPIUS (S. 986) an das Bismuthum salicyl. bas. gestellten Anforderungen als zu weitgehend. Den Bi_2O_3-Gehalt müsse man z. B. auf nur 63% normieren. Verschiedene Handelssorten des Präparates, auch das HEYDEN'sche, lieferten einen wss. Auszug, der mit Fe_2Cl_6 deutliche Salicylsäurereaktion gab und nicht neutral, sondern schwach sauer reagierte. 0,5% Bism. subnitric. zum Salicylat zugesetzt gab mit Diphenylamin gar keine, bei 5% Zusatz erst nach einer Stunde Blaufärbung. Die Prüfung auf Nitrat nach VULPIUS ist völlig sicher und ausreichend, nur schlägt Vf. vor, das Natriumsalicylat fortzulassen, da die Salicylsäure schon im Bismuthsalicylat gegeben ist. Die Prüfung würde sich also auf folgende Punkte erstrecken: 1. 1,0 Bism. salic. bas. mit 20 Tln. W. bis zum Sieden erhitzt u. filtriert, liefere ein farbloses, schwach sauer reagierendes Filtrat, das weder durch Bariumnitrat noch durch $AgNO_3$ mehr als schwach

opalisierend getrübt werde (H_2SO_4 u. Chlor), noch nach dem Erkalten, auch nicht auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, Salicylsäure abscheide. — 2. 0,5 Bism. salicyl. gebe mit 25 ccm verd. Schwefelsäure und 10 ccm Ä. geschüttelt ohne Gasentwicklung (Bism. carbonic.) eine klare Lsg. (Blei, Bismuthoxychlorid). — 3. 0,5 des Präparates mit 10 ccm verd. Schwefelsäure geschüttelt und mit 12 ccm konz. H_2SO_4 geschichtet, lasse keine rote Zone an der Berührungsfläche entstehen (HNO_3). — 4. 1,0 Bism. salicyl. bis zur vollständigen Verkohlung der Salicylsäure erhitzt und hierauf mit Salpetersäure völlig oxydiert, hinterlasse nach dem Glühen 62—65% Bi_2O_3. (PZtg. **38**. 250—51. 22/4.) PROSKAUER.

Gustav Ebert, *Über einige Derivate des Tolylantipyrins.* Trockenes HCl-Gas führt Tolylantipyrin (in Benzollsg.) in das *Chlorhydrat* über; F. 105°, ist wegen des sofortigen Erstarrens nicht sicher zu bestimmen; leicht l. in A., durch Ä. aus der alkoh. Lsg. fällbar. Die wss. Lsg. giebt mit $NaNO_2$ einen grünen Nd. von *Isonitrosotolylantipyrin*, das auch in einer wss. Lsg. von Tolylantipyrin durch $NaNO_2$ u. Essigsäure entsteht. — *Chloralhydrattolylantipyrin*, *Tolylhypnal*, bildet sich bei dem Vermischen h., wss. Lsgg. beider Komponenten in molekularen Mengen. Der zuerst sich bildende, ölige Nd. wird bald krystallinisch, F. 96—97° C., zl. in h. W. Erhitzt man es in Eg., oder erwärmt man Chloralhydrat und Tolylantipyrin in Eg. auf dem Wasserbade, so bildet sich *Chloraltolylantipyrin*, in W. unl., wl. in A., F. 196,5° unter Zers. — *Eisenchloridtolylantipyrin* aus alkoh. Lsg. von Tolylantipyrin und Fe_2Cl_6, roter Nd., der nach dem Waschen mit A. und Ä. u. Trocknen ein gelbrotes, amorphes Pulver darstellt. — *Monobromtolylantipyrin* aus Br und Tolylantipyrin in Chlf. gel. hergestellt. Es bildet sich zunächst das *Dibromid*, das bei ca. 120° unter völliger Zers. schm. Bringt man dieses mit W. zusammen, so kommt es zur Zers. zum Monobromid, F. 132,5° C. Man kann auch die Chloroformlsg. mit Sodalsg. zersetzen, das Chlf. abdestillieren und den Rückstand aus A. umkrystallisieren; das Monobromid krystallisiert dann in weifsen Prismen, ist swl. in W., wl. in A., ll. in Chlf. und h. A. — *Monojodtolylantipyrin*, in analoger Weise, wie das Bromid, hergestellt. Auch hier entsteht zunächst das Dijodid, das durch h. Sodalsg. zersetzt wird, F. 148—149°, swl. in W., wl. in A., ll. in Chlf. und h. A. — Alle diese Verbb. des Tolylantipyrins gleichen denen des Antipyrins aufserordentlich; erstere zeigen einen höheren F., sind weniger ll. 100 Teile W. von Zimmertemperatur lösen ca. 2 Teile Tolylantipyrin. (PZtg. **38**. 251. 22/4. [18/4.] Höchst a. M.) PROSKAUER.

E. H. Gane, *Notiz über Piperazin u. Phenokoll.* Eine Mischung beider ist im k. W. wl., dagegen wird sie von h. W. gel. Verss. zeigten, dafs eine Lsg. beider Verbb. beim Sieden zersetzt wird, indem Phenokoll fällt, während Piperazin und HCl im Filtrate gefunden werden. Phenokoll wird durch Salmiak oder NaCl in Lsg. gehalten. Mit Alkalien gekocht findet Spaltung in Phenetidin und Glykokoll statt. Einfache Rkk. für die Reinheit des Phenokolls sind folgende: eine wss. Lsg. reagiert auf Lackmus nicht alkal., färbt sich nicht mit Fe_2Cl_6-Lsg. u. giebt, mit Soda gekocht, keinen NH_3-Geruch. Verd. Sodalsg. fällt es als weifse, krystallinische M. (PTr. **52**. Nr. 1188. 513. 1/4. [16/3.*] Chem. Assist. Associat. London.) PROSKAUER.

George Roe, *Piperazin und Phenokoll.* Das Piperazin läfst sich wegen seiner Hygroskopizität nicht in Pulverform dispensieren; seine alkal. Rk. macht es ungeeignet, mit Alkaloiden und Eisensalzen gemischt zu werden. Gerbsäure fällt es, ebenso Alaun, Amin- und Cinchoninsalze; Kaliumpermanganat und Silbernitrat werden sofort reduziert. Natriumsalicylat und Butylchloralhydrat löst sich in einer Piperazinlsg. klar auf, Antifebrin und Phenacetin werden damit gemischt feucht, Spirit. äth. nitros. verändert seine Farbe, Chloralhydrat wird fl., nur verd. Säuren haben keinen Einfluſs auf Piperazin. Auch gewisse Dosen von Piperazin sind unverträglich mit Phenokoll hydr. und besonders, wenn man an Stelle des dest. W. gewöhnliches W.

verwendet. Gewisse dieser Rkk. haben ein besonderes Interesse für die therapeutische Anwendbarkeit der Base.

Phenokoll. hydr. läfst sich mit Chinin, Natriumsalicylat, Antipyrin, Butylchlorhydrat, Kaliumjodid ohne Zers. dispensieren, dagegen ist es nicht indifferent gegen Chloralhydrat, Kalium acet., Kaliumdicarbonat, Bromkalium, Kaliumcitrat, Kaliumsulfat, Aluminiumbenzoat, Spir. Amm. comp. (wird fest), Tinct. Cinchona, Cinchon. comp., Liq. Hydrarg. perchlor. giebt einen weifsen Nd. Will man es in komprimierter Form verwenden, so vermischt man es mit seinem halben Gewicht Zucker. Bei diesem Zusatze ist das Phenokoll l. Wird es mit Piperazin zusammen verschrieben, so kann diese Mischung zu Unzuträglichkeiten Veranlassung geben, doch lassen sich letztere bei Dosierungen in gewissen Verhältnissen auch vermeiden. (PTr. **52**. Nr. 1188. 813. 1/4. [16/3.*] Chem. Assist. Assoc. London.) PROSKAUER.

Patente.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.* Tetrazodiphenyl vereinigt sich in normaler Weise mit 1 Äquivalent γ-Amidonaphtolmonosulfosäure in alkalischer Lsg. zu einem Zwischenprodukt, welches sich aufs neue diazotieren und dann mit zwei weiteren Äquivalenten von γ-Amidonaphtolmonosulfosäure zu einem wertvollen Farbstoff vereinigen läfst, welcher ungebeizte Baumwolte licht- und waschecht schwarz färbt. In analoger Weise lassen sich Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther und Diamidostilben verwenden. Weitere wertvolle Farbstoffe erhält man durch Vereinigung von 2 Äquivalenten γ-Amidonaphtolmonosulfosäure mit dem nach dem Verf. des Patentes Nr. 39 096 aus Tetrazodiphenyl, dessen Homologen u. 1 Äquivalent α-Naphtylamin dargestellten Zwischenprodukt. Diese Farbstoffe entsprechen in ihrem allgemeinen Verhalten denjenigen des Hauptpatents. (Pbl. **14**. 327. DRP. 67 104. 14/11. 90. — **IV**. Zus.-Pat. zu 55 648. 13/10. 89.; C. **91**. II. 28 u. III. Zus.-Pat. zu 64 398. **92**. II. 1086.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Parafuchsin u. Homologen.* Wird der Fuchsinschmelze Methylschwefelsäure zugesetzt, so verläuft dieselbe glatt u. liefert, fast ohne Bildung von Nebenprodukten, eine hohe Ausbeute an Farbstoff. Der Vorzug dieses Verf. besteht darin, dafs der Methankohlenstoff nicht, wie gewöhnlich durch Zerstörung komplizierter Moleküle geliefert wird, sondern in einem seiner einfachsten Derivate unmittelbar in Rk. tritt. Die Schmelze wird wie üblich angesetzt; als Oxydationsmittel dienen namentlich Arsensäure und Nitrokörper. (Pbl. **14**. 346. DRP. 67 128. 9/6. 91.)

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Triphenylmethan- bezw. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen.* Das Verf. des Hauptpatentes wird in der Weise abgeändert, dafs man an Stelle von 1 Mol. alkylsubstituierter Amidobenzhydrole 2 Mol. auf je 1 Mol. einer aromatischen Sulfo- oder Carbonsäure einwirken läfst. Die Darstellung der Leukokörper geschieht in der Weise, dafs man die nach dem Verf. des Hauptpatentes hergestellten Leukoverbindungen in konz. Schwefelsäure bei 60—70° mit einem zweiten Mol. Hydrol zusammenbringe. Weniger vorteilhaft ist es, das Gemenge von 2 Mol. Hydrol und 1 Mol. der betr. Komponenten in konz. Schwefelsäure auf 60—70° zu erwärmen. Bei der Oxydation zu den Farbstoffen werden hier 2 Mol. Bleisuperoxyd angewendet. Die Farbstoffe zeigen stark basische Eigenschaften u. eignen sich vor allem zum Baumwolldruck, wobei schwarzblaue Nuancen erzeugt werden. (Pbl. **14**. 152. DRP. 66 072. 14/8. 91. — III. Zus.-Pat. zu 58 483. 22/8. 90.; C. **92**. I. 78 und Zus.-Pat. zu 60 606; C. **92**. I. 576.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Triphenylmethan- bezw. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen.* Nach dem im Hauptpatent und dessen III. Zusatz Nr. 66 072 angegebenen Verf. können auch o-Kresotinsäure u. α-Oxynaphtoë-

säure mit 1, bezw. 2 Mol. Tetraalkyldiamidobenzhydrol zu Leukokörpern kondensiert werden, welche bei der Oxydation Farbstoffe von wertvollen Eigenschaften liefern. So erhält man aus 1 Mol. Tetramethyldiamidobenzhydrol u. 1 Mol. o-Kresotinsäure einen Farbstoff, welcher Wolle lebhaft rotviolett und walkecht färbt und sich besonders zum Zeugdruck eignet. Ähnliche Eigenschaften zeigt der aus 2 Mol. Hydrol und 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure dargestellte Farbstoff. (Pbl. **14**. 404. DRP. 67 429. 6/10. **91**. — IV. Zus.-Pat. zu 58 483. 22/8. 90.; C. **92**. 78 und III. Zus.-Pat. zu 66 072 vorstehend).

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux.* Bei der Oxydation von Alizarinbordeaux mit Braunstein u. Schwefelsäure entstehen im wesentlichen drei verschiedene Endprodukte: das Alizarinpentacyanin, das Alizarinhexacyanin und das Alizarinhexaoxyanthrachinon. Ersteres bildet sich ausschliefslich, wenn die Oxydation bei nicht zu hoher Temperatur (bei ca. 25°) und mit einer nicht zu grofsen Menge Braunstein ausgeführt wird. Bei weiterer Oxydation oder bei höherer Temperatur entstehen daraus zwei isomere Hexaoxyanthrachinone, das Alizarinhexacyanin und das Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64 418. Dieselben können mittels ihrer Hexaacetylverbindungen leicht getrennt werden, da diejenige des Hexacyanins in Aceton ll. ist, die isomere Verb. dagegen sich in diesem Mittel als fast unl. erweist. Die beiden Cyanine sind scharf durch die Absorptionsspektren ihrer Lsgg. in konz. Schwefelsäure unterschieden. Bei der Oxydation des Alizarinbordeaux treten die sogen. Zwischenprodukte auf, welche als Anthradichinone bezeichnet werden, da sie aufser der Doppelketongruppe des Anthrachinons noch eine wahre Chinongruppe enthalten. Diese Anthradichinone entstehen meist, wenn die Oxydation bei relativ niedriger Temperatur ausgeführt wird; sie zeigen alle Eigenschaften der wahren Chinone, vor allem die leichte Reduzierbarkeit mittels schwefliger Säure, wobei die entsprechenden Hydrochinone, die Cyanine, entstehen. Das Chinon des Pentacyanins färbt Chrombeizen rotstichiger als das Chinon des Hexacyanins. (Pbl. **14**. 152. DRP. 66 153. 21/2. 91. — IV. Zus.-Pat. zu 52 018. 12/6. 90.; C. **92**. II. 343 und III. Zus.-Pat. zu 62 506; C. **92**. II. 344.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung beizenfärbender Axofarbstoffe.* Aus den Diazoverbindungen der nach dem Verf. des Patentes Nr. 46 737 dargestellten Amidobenzolazoverbindungen können durch Kochen mit W., bezw. Säuren die entsprechenden Oxybenzolazooxycarbonsäuren erhalten werden, welche als gelbe Beizenfarbstoffe technischen Wert besitzen. Dieselben zeigen im allgemeinen noch wertvollere Nuancen, als die Produkte des Hauptpatentes, und unterscheiden sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit im W. Am leichtesten löst sich die Kombination mit p-Kresotinsäure, etwas schwieriger die der Salicylsäure, während der o-Kresotinsäurefarbstoff selbst in h. W. nur äufserst schwer l. ist. (Pbl. **14**. 243. DRP. 66 434, 15/8. 91. — Zus.-Pat. zu 60 373. 26/5. 91.; C. **92**. I. 472.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung blauer bis grünblauer, beizenfärbender sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure.* Das Verf. des Hauptpatentes und des I. Zusatzes werden nach der Richtung erweitert, dafs an Stelle von α-Naphtylamin als mittlere Komponente $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtol und aufser den früher angewendeten Dioxynaphtalinsulfosäuren auch die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure, welche aus der α-Naphtoltrisulfosäure des Patentes Nr. 56 058 erhalten wird, als endständige Komponente benutzt wird. Endlich können die an erster Stelle aufgeführten Amidosulfosäuren durch die p-Amido-o-phenolsulfosäure ersetzt werden. Die so dargestellten Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Wolle im sauren Bade grün- bis schwarzblaue Nuancen; auf chromgebeizter Wolle erhält man etwas grünere Töne. (Pbl. **14**. 262. DRP. 66 688. 14/7. 91. — II. Zus.-Pat. zu 61 707. 8/10. 89.; C. **92**. I. 976 und II. Zus.-Pat. zu 66 021; C. **93**. I. 871.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blaugrüner bis schwarzer beizenfärbender sekundärer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäure.* In dem Verf. des Hauptpatentes können an Stelle der früher aufgeführten Amidosulfosäuren mit Vorteil auch die nachstehend genannten mit α-Naphtylamin zu Amidoazoverbb. vereinigt werden. Dieselben liefern dann nach dem Weiter-

diazotieren und Kombinieren mit $\alpha_1\,\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure grünblaue bis grünschwarze Nuancen. Zur Anwendung kommen: m-Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Amidophenolsulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_2-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_3-monosulfosäure, α_1-Naphtylamin-α_4-monosulfosäure, α-Naphtylamin-δ-disulfosäure (Patent Nr. 40 571), α-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 56 058), β_1-Naphtylamin-β_3-monosulfosäure, β_1-Naphtylamin-β_4-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R, β-Naphtylamindisulfosäure F, bezw. β-Naphtylamintrisulfosäure (Patent Nr. 27 375. (Pbl. **14**. 262. DRP. 66 693. 17/12. 91.. IV. Zus.-Pat. zu 61 707. 8/10. 89. — C. **92**. I. 976. und III. Zus.-Pat. zu 66 688 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung graugrüner bis schwarzer beizenfärbender sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure.* Aufser den im Hauptpatent und dessen Zusätzen genannten Naphtylaminsulfosäuren lassen sich auch die Naphthionsäure, die α-Naphtylaminmonosulfosäure (LAURENT) und die α-Naphtylaminmonosulfosäure S durch Kuppeln ihrer Diazoverbb. mit α-Naphtylamin, darauffolgendes Weiterdiazotieren und Kombinieren mit $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfosäure in beizenfärbende sekundäre Disazofarbstoffe verwandeln. Die so dargestellten Produkte erzeugen auf Wolle in saurem Bad graugrüne bis tiefgrünschwarze Nuancen. Das Verf. zu ihrer Herstellung ist das des Hauptpatentes. (Pbl. **14**. 346. DRP. 67 259. 1/10. 91.; V. Zus.-Pat. zu 61 707. 8/10. 89. — C. **92**. I. 976. u. IV. Zus.-Pat. zu 66 693 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauschwarzer bis grünschwarzer beizenfärbender sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren.* In dem Verfahren des Patentes Nr. 61 707 und dessen Zusätzen kann man auch diejenigen Amidoazoprodukte verwenden, welche aus den Diazoverbb. der α-Naphtylamin-β-sulfosäuren (CLEVE) durch Kuppeln mit α-Naphtylamin erhalten werden. Als endständige Komponenten werden 1,8-Dioxynaphtalinsulfosäuren angewendet. Die drei isomeren CLEVE'schen Säuren führen hierbei zu Farbstoffen, welche nur geringe Nuancenunterschiede unter einander aufweisen. Zu denselben Farbstoffen gelangt man auch bei Verwendung eines Gemenges der drei sogenannten CLEVE'schen Säuren. Die Produkte erzeugen auf Wolle im sauren Bad blaugrüne bis schwarze Töne. (Pbl. **14**. 347. DRP. 67 261. 19/2. 92.; VI. Zus.-Pat. zu 61 707. 8/10. 89. — C. **92**. I. 976. u. V. Zus.-Pat. zu 67 259 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe.* Bekanntlich lassen sich die aus primären und sekundären Aminen mit alkylierten Benzhydrolen entstehenden Kondensationsprodukte, im Gegensatz zu den aus den tertiären Aminen gebildeten, nur sehr wenig glatt zum Carbinolfarbstoff oxydieren. Leicht gelingt diese Überführung, wenn man für den Imidwasserstoff der Nitrosogruppe einführt; es geschieht dies in essigsaurer Lsg. mittels Natriumnitrit. Die so nach der Oxydation erhaltenen Nitrosaminfarbstoffe verlieren schon beim Erwärmen der wss. Lsg. die Nitrosogruppe, was durch Säure oder Alkali noch befördert wird. Von sekundären Basen werden Monobenzylanilin, Diphenylamin, Monobenzyl-α-naphtylamin, o-Tolyl-α-naphtylamin, p-Tolyl-α-naphtylamin u. α-Dinaphtylamin angewendet. Die so dargestellten Farbstoffe färben violett bis grünstichig blau. (Pbl. **14**. 262. DRP. 66 712. 14/10. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Sulfosäuren von Farbstoffen der Rosanilinreihe.* Nach dem im Hauptpapent beschriebenen Verfahren lassen sich auch die Sulfosäuren der aus alkylierten Diamidobenzhydrolen u. sekundären Aminen dargestellten Leukobasen in Form ihrer Nitrosaminverbb. glatt zu den entsprechenden Farbstoffen oxydieren. Besonders günstige Resultate erhält man bei Anwendung der aus Benzyl-α-naphtylamin erhältlichen Produkte; dieselben liefern Farbstoffe von grünerer Nuance und grofser Alkaliechtheit. Zur Abspaltung der Nitrosogruppe eignen sich hierbei aufser schwefliger Säure auch Alkalien, gelinde Reduktionsmittel, sowie aromatische Basen. (Pbl. **14**. 346. DRP. 67 232. 8/3. 92. Zus.-Pat. zu 66 712. 14/10. 91. vorstehend.)

Schlufs der Redaktion: den 6. Juni 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band I. Nr. 26. 28. Juni.

Agrikulturchemie.

Julius Kühn, *Die wirtschaftliche Bedeutung der Gründüngung.* Den vielfach übertriebenen Anpreisungen der Gründüngung gegenüber ist gegenwärtig eine genaue Unters. ihrer Bedingungen und Resultate geboten, damit dieses für bestimmte Fälle ganz zweckmäfsige, sonst aber höchst unwirtschaftliche Verfahren nur da zur Anwendung komme, wohin es gehört. Dafs grün untergepflügte Pflanzen eine dem Stallmiste analoge Wirkung äufsern, und dafs dabei ganz besonders die Leguminosen sich auszeichnen, ist ein durch mehrtausendjährige Erfahrung bewiesener Satz, der in neuerer Zeit durch bekannte Unterss. seine wissenschaftliche Begründung erfahren hat, so dafs wir jetzt weit sicherer und zielbewufster bei Anwendung der Gründüngung verfahren können, als in früheren Zeiten. Aber man mufs sich hüten, allzu überschwängliche Hoffnungen an die gewonnenen Aufklärungen zu knüpfen, denn die Frage nach der wirtschaftlichen Rätlichkeit der Gründüngung wird dadurch noch keineswegs ausreichend beantwortet.

Faſst man zunächst Ländereien ins Auge, die an der Grenze der Kulturfähigkeit liegen, ärmste Sandböden, die auch bei der Aufforstung nur einen dürftigen Ertrag geben würden, so ist die Lupinengründüngung hier von unschätzbarem Werte. Bei einem steten Wechsel von mit Kainit gedüngten Gründüngungslupinen und mit Thomasschlacke gedüngtem Winterroggen erleidet der Boden allmählich eine so günstige Umbildung, dafs die Zunahme der vorher fast ganz fehlenden Humussubstanz geradezu auffällig wird. Erwägt man, wie häufig im norddeutschen Flachlande derartige geringwertige Sandböden in gröfserer Verbreitung vorkommen, die durch eine rationell ausgeführte Gründüngung zu lohnenderer Ertragsfähigkeit geführt und besonders zur Steigerung der Produktion von Brotgetreide mit benutzt werden können, so tritt die hohe privatwirtschaftliche und volkswirtschaftliche Bedeutung einer am rechten Orte und in zweckentsprechender Weise ausgeführten Gründüngung schlagend hervor.

Für die einigermafsen besseren Sandböden, wo der Winterroggen auch nach reif gewordenen Lupinen recht befriedigend gedeiht, würde es unwirtschaftlich sein, eine Jahresrente für die Zwecke der Düngung zu Roggen zu verlieren, da man die Lupine als nutzbare Vorfrucht desselben verwerten und von ihr einen Körnerertrag gewinnen kann, der sich seinem Werte nach dem Ertrage einer mittleren Roggenernte von solchem Boden völlig an die Seite stellen kann. Auf solchen Böden empfiehlt sich daher, die Lupine als Jahresfrucht zu bauen und die Körner (nach der Entbitterung) zu verfüttern oder die Lupinen in die möglichst bald nach dem Einschnitt des Roggens umgebrochene Stoppel einzusäen und im Herbste dann unterzupflügen. Der Winterroggen verläfst auf Sandboden das Land zeitig genug, um die Lupinen im Herbste noch zu befriedigender Entwickelung gelangen zu lassen. Diese Form der Lupinengründüngung ist eine der wertvollsten Stützen für die rationelle Kultur des Sandbodens.

Wesentlich anders verhält es sich mit der Serradella. Während die in der Stoppel des Getreides entwickelte Lupine für den vorsichtigen Wirt (wegen der Lupinose) keine andere Verwendung als Gründüngung zuläfst, ist die Serradella eine

vorzügliche Futterpflanze, und da fragt es sich nun, ob es wirklich ökonomisch sei, dieses prachtvolle Futter ungenutzt unterzupflügen. Die Berechnungen, die Vf. hier anstellt, ergeben, daſs bei günstiger Verwertung der tierischen Prodd. die Serradella um ca. 100% durch Verfütterung höher ausgenutzt wird, als bei dem Unterpflügen zur Gründüngung, und daſs selbst bei sehr ungünstiger Viehnutzung noch eine um 5,7% höhere Verwertung durch Verfütterung der Serradella, als bei dem Unterpflügen erhalten wird. Daher kann selbst eine wenig befriedigende Leistung der Tiere und sehr niedrige Verwertung der Milch das Unterpflügen der Serradella nicht rechtfertigen, sie ist selbst unter so ungünstigen Betriebsverhältnissen ein wirtschaftlicher Fehler.

Wenn nun schon auf dem Sandboden eine allgemeinere Anwendung der Gründüngung sich nicht empfiehlt, so wird es noch weniger rätlich sein, sie auf besseren, an Feinerde reicheren Böden zur Ausführung zu bringen. Jetzt, wo die entferntesten und höchstgelegenen, nur auf ungünstigsten Wegen erreichbaren Felder mit künstlichen Düngemitteln ohne erhebliche Fuhrkosten versorgt werden können, fällt auch hier jeder Grund zur Gründüngung fort. In jedem Falle ist bei dem Verfüttern der Pflanzen durch tierische Produktion und durch den dabei erzeugten Stalldünger eine ungleich höhere Rente zu erzielen, als durch ihre Verwendung zur Gründüngung. Dies ergiebt sich ganz zweifellos aus den Berechnungen bezüglich des Ausnutzungswertes der für den Sandboden typischen Serradella, und für bessere Böden zeigte ein Vers., daſs von dem Erbswicken- und Senf-Gründung ein höherer Gersteertrag nicht gewonnen wurde, als von der gar nicht mit Gründung versehenen Parzelle, während durch Verfütterung der betreffenden Pflanzen auch nach Abzug des Stickstoffwertes vom Gründung ein sehr günstiges finanzielles Ergebnis erzielt worden wäre. Durch Gründung ist daher mit Ausnahme der Lupinengründüngung auf leichtem Boden ein wirtschaftlicher Fortschritt nicht zu erzielen. Dieser ist nur auf dem Wege angemessener Ausdehnung der Futtergewinnung mit Hilfe des nicht genug zu würdigenden Zwischenfruchtbaues und durch Förderung günstigster Verwertung des Futters mittels rationeller Viehhaltung zu erreichen. Damit würden wir auch von der neuesten Errungenschaft wissenschaftlicher Forschung den rechten und besten Gebrauch machen zur Hebung und Verbilligung der landwirtschaftlichen Produktion nicht in jener unrationellen Weise, bei der wir mittels des Unterpflügens grüner, zur Fütterung geeigneter Pflanzen eine unmittelbare Düngung des Bodens mit atmosphärischem Stickstoff auszuführen suchen und so nur eine sehr unvollkommene Ausnutzung der in der Atmosphäre kostenlos sich darbietenden Stoffe erlangen, sondern dadurch, daſs wir diese Stoffe möglichst gewinnbringend ausbeuten durch Verwendung der aus ihnen entstandenen N- und C-haltigen Pflanzenbestandteile zur tierischen Stofferzeugung. (Zeitschr. d. landw. Central-Vereins der Prov. Sachsen 1893. Sep. v. Vf. 1—27.) SACHSSE.

Godlewski, *Zur Kenntnis der Nitrifikation.* Gegen die Auffassung von WINOGRADSKY, daſs die beiden nitrifizierenden Mikroorganismen die von ihnen beim Wachstum auf anorganischen Salzen produzierte org. Substanz aus dem Kohlenstoff des Magnesiumcarbonats aufbauen, hat ELFING einige Bedenken geltend gemacht. Dieser bemerkte, daſs, um die Auffassung WINOGRADSKY's über jeden Zweifel zu erheben, zu beweisen wäre, daſs die Entw. der Nitromonaden nicht auf Kosten gewisser von der Kulturfl. aus der Luft absorbierbarer, flüchtiger organ. Verbindungen vor sich gehe. Vf. suchte diese Frage durch Versuche zu entscheiden. In vier ERLENMEYER'schen Kolben von etwa 0,5 l Inhalt wurden Kulturlagg. von je 100 ccm dest. W., 0,05 g $(NH_4)_2SO_4$, 0,1 g KH_2PO_4 und 1 g bas. $MgCO_3$ hergestellt und mit Nitromonadenkultur geimpft. Einer der Kolben blieb frei an der Luft, die anderen wurden mit Glasglocken bedeckt, die in Glasschalen standen u. durch Kalilauge oder

konz. H_2SO_4 oder durch Lsg. von Kaliumpermanganat abgeschlossen waren. Nach einem Monat gaben alle Fll. mit Ausnahme derjenigen, welche unter der mit Kalilauge abgeschlossenen Glocke standen, sehr starke N_2O_3-Rk., wogegen die Rk. auf NH_3 fast gänzlich geschwunden war. Es ist demnach wenig wahrscheinlich, dafs die Nitromonaden ihren Kohlenstoffbedarf aus der freien CO_2 der Luft oder aus dem Magnesiumcarbonat schöpfen. Weitere Verss. zeigten, dafs die Nitrifikation bedeutend schneller vor sich ging, wenn eine an CO_2 und Essigsäure reiche Atmosphäre vorhanden war. Jedoch will Vf. nicht entscheiden, ob die Mikroben direkt auf Kosten der Essigsäure oder der aus $MgCO_3$ durch dieselbe frei gemachten CO_2 sich entwickelt haben. Die Assimilation von CO_2 durch die Nitromonaden ist insofern begreiflich, als denselben in der Oxydation des NH_3 eine Energiequelle, welche sie zur Zerlegung der CO_2 verwenden können, zu Gebote steht. Höchst wahrscheinlich können auch andere Mikroorganismen, z. B. Schwefel- oder Eisenbakterien, welche das Atmungsmaterial ebenfalls in Gestalt oxydierbarer anorgan. Verbb. von aufsen aufnehmen, CO_2 verarbeiten. (Anz. d. Akad. Wissensch. in Krakau. Dez. 1892; CBk. **13**. 559 bis 560. 24/4. 93.) PROSKAUER.

Joh. J. Vanha, *Neue Rübennematoden.* Vf. beschreibt eine neue Art von Nematoden, die der Gattung Dorylaimus (DUJARDIN) angehören, die nicht nur den Rüben aller Art und den Kartoffeln, sondern auch den Getreidepflanzen, Gräsern u. anderen Pflanzen sehr gefährlich werden können. (NZRb. **30**. 181—84. 26/4.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. H. Williams, *Eine neue Schneid- und Schleifmaschine zur Herstellung von Gesteinsdünnschliffen. Mit 2 Figg.* Als Motor dient eine Dynamomaschine von $^1/_8$ Pferdekraft, die durch Akkumulatoren gespeist wird, eine Art des Betriebs, die sich wenigstens für Baltimore als billiger und angenehmer herausgestellt hat, als der Bezug der Kraft von einer elektrischen Zentrale. Die Schleifscheiben bestehen aus Kupfer u. haben 9 Zoll (225 mm) Durchmesser bei einer Dicke von $^3/_8$ Zoll (9,4 mm). Zum Schneiden trägt das eine Ende einer horizontalen Axe die 8 Zoll (200 mm) im Durchmesser haltende Diamantsäge aus Zinn, auf deren Rande der Diamantbord durch Zement gefestigt ist. Das andere Ende der Axe trägt eine Smirgelscheibe. Die Kosten der Maschine, über deren nähere Anordnung die beigegebenen Figuren Auskunft geben, belaufen sich samt der Akkumulatorenbatterie auf 130 Dollars (546 Mark), diejenigen eines Halbdutzend der als sehr gut gepriesenen Diamantsägeblätter auf 12 Dollars (50,40 M.). Sehr gering würden sich die Betriebskosten herausstellen, da eine einmalige Ladung der Akkumulatoren, die für zehn Benutzer des Apparats auf einen ganzen Monat ausreichen soll, nur 3,75 Dollars (15,75 M.) kostet. (Sil. [3.] **45**. 102—4. 1/2. [10/12. 92.] Baltimore. JOHN HOPKINS Universität. Petrograph. Lab.) NIES.

Armand Gautier, *Phosphate animalischen Ursprungs.* Vf. teilt die Zus. von Knochen mit, die in Höhlen des Kalksteingebirges im Departement Herault gefunden wurden. Die lufttrockenen Knochen enthielten in 100 Tln.:

Wasser	8,785	Aluminiumphosphat	0,141
Organische Substanz (Osseïn)	5,241	Überschüssige Thonerde	0,547
Kieselsäure und Sand	2,163	Calciumcarbonat	5,145
Tricalciumphosphat	75,486	Calciumsulfat	0,480
Fluorcalcium } an Phosphate	1,714	Zinkoxyd	0,149
Chlorcalcium } gebunden	0,139	Bleioxyd	Spur
Trimagnesiumphosphat	0,231	Nitrate	Spur.

Der Boden und der Untergrund der Höhle enthält ebenfalls Phosphate. (C. R. **116**. 928—33. [1/5.].) Sachsse.

F. A. Genth, *Über den angeblichen Bleivitriol, der mit Boleït vorkommt.* Der Vf. konstatiert, dafs das Mineral, welches den von Mallard und Cumenge (vgl. C. **92**. I. 95 u. 404) erstmals beschriebenen, zu Boleo, Untercalifornien, Mexiko, vorkommenden *Boleït* begleitet, zwar die Formen des Bleivitriols zeige, aber nach den unten gegebenen Analysen auf die Formel $2PbSO_4.CaSO_4 + 2H_2O$ hinweise. Da nun sicher nur für die wasserfreie Substanz eine Isomorphie mit $PbSO_4$ anzunehmen ist, so müssen Pseudomorphosen vorliegen: mechanische Gemenge von $PbSO_4$ und Gyps, der sich durch W. ausziehen läfst, ein Verf., welches bei der zweiten Analyse eingehalten wurde, während sich die erste direkt auf das Material bezieht:

	$PbSO_4$	$CaSO_4$	H_2O	Diff.*	Summe	D.
1.	76,16	17,31	4,53	2,00	100	4,401
2.	74,76	19,64	5,20	—	99,60	—

*) Beigemengter Boleït.

(Sill. [3] **45**. 32—33. 1/1. [22/11 92.]. Philadelphia.) Nies.

L. V. Pirsson, *Datolith von der Lacy Grube, Loughboro, Ontario. Mit einer Fig.* Die Krystalle, deren näheres Vorkommen nicht bekannt ist, sind 3 zu 2,5 zu 2 cm grofs, durchsichtig und mit Ausnahme weniger Kupferkieseinschlüsse vollkommen rein. Die Gröfse und Klarheit macht sie zu dem schönsten Vorkommen in Amerika, das auch nur von dem in Baveno unter den europäischen Fundorten übertroffen wird. Die Messung der 15 Formen ergab in guter Übereinstimmung mit Dauber's Zahlen die Elemente: $a : b : c = 0{,}63446 : 1 : 1{,}26574$; $ac = 80° 51' 20''$. (Sill. [3] **45**. 100—102. 1/1. [Okt. 1892]. New-Haven. Sheffield Scientific School. Min. u. petrogr. Lab.) Nies.

W. P. Headden, *Zinnkies samt Umwandelungsprodukten von den Black Hills, Süd-Dakota.* Es sind zwei vereinzelte Funde, auf die sich des Vf. Unterss. beziehen, der eine, *Zinnkies* und das Zers.-Prod. A, von der Peerlefsgrube, das Zers.-Prod. B von der kaum 1 km entfernten Grube Etta. Die Analyse des Zinnkieses ergab:

S	Sn	Cu	Fe	Zn	Cd	Sb	Unl.	Summe	D.
28,26	24,08	29,81	7,45	8,71	0,33	Spur	1,51	100,15	4,534.

Diese Werte führen ziemlich genau auf die für Zinnkies angenommene Formel $Cu_2S.R^{II}S.SnS_2$, worin R^{II} zur Hälfte aus Eisen, zur anderen aus Zink und Kadmium besteht. (Wenn übrigens der Vf. das Mineral *Stannit* benennt, so ist daran zu erinnern, dafs Beudant dem Zinnkies den Namen *Stannin* gab; Breithaupt's *Stannit* ist ein Gemenge wesentlich von ZnO_2 mit SiO_2, vielleicht eine Pseudomorphose von Zinnstein nach Feldspat. D. Ref.) Die unter A und B analysierten Oxydationsprodd. lassen sich auf keine bestimmte Formel beziehen:

	H_2O	CuO	Fe_2O_3	SnO_2	SO_3	Sb_2O_5	ZnO	CdO	Summe
A.	9,68	21,34	13,98	54,40	—	—	0,60		100
B.	13,87	12,53	8,94	64,33	Spur	Spur	Spur		99,67.

Wie der Vf. weiter mitteilt, ist von T. Ulke ebenfalls von der Ettagrube neuerdings unter dem Namen *Cuprocassiterit* ein Mineral beschrieben worden, in welchem derselbe 60% Sn, 12% Cu und 8% W. fand. Bei so wenig ausreichenden Unterlagen haben Ulke's Verss., eine feste Formel aufzustellen, keinen Wert. (Sill. [3] **45**. 105—10. 1/2. Rapid-City, Süddakota. State School of Mines.) Nies.

R. T. Hill, *Das Vorkommen von Eisenglanz und Martit in Mexiko.* Im Anschlufs an die Arbeiten von J. Birkinbine (1884) und B. Silliman (1882) werden die

aufserordentlich wichtigen, eben durch die Eröffnung einer Eisenbahn erst ordentlich erschlossenen Eisenerzlager der Sierra de Mercado mit dem Eisenberge von Durango ausführlich beschrieben, wobei die Beobachtungen der Genannten über Martit als eine Pseudomorphose von Eisenglanz nach Magneteisen bestätigt werden. Hinsichtlich der Entstehung der Eisenerze wird konstatiert, dafs es sich um eine Umwandlung der der Kreideformation und dem Tertiär angehörigen Kalksteine zu Eisenerzen im Kontakt mit den die Kalksteine durchsetzenden eruptiven Dioriten handelt, wie auch zahlreiche, ursprünglich in diesen Eruptivgesteinen als Kalksteine eingeschlossenen Massen zu Eisenerz umgewandelt wurden. Beigegeben ist der Arbeit nur eine Analyse, die von D. FISCHER ausgeführt, für das Eisenerz von Paloma 92,61% Fe_2O_3, 2,98% SiO_2, 0,04% P u. 4,35% Al_2O_3 (Summe = 99,98) ergab. (Sil. [3] **45**. 111—19. 1/2.) NIES.

W. Cross, *Eruptivgesteine aus der Kohlen- und Eisengegend von Coahuila und Nueva Leon, Mexiko.* Das dem Vf. zur Unters. vorliegende Material entstammte dem von R. T. HILL besprochenen Eisenerzterritorium (vgl. vorausgehendes Ref.) und war von letzterem selbst gesammelt worden. Die auf Unters. u. Mkr. beschränkte Beschreibung bezieht sich auf: 1. *Basalt* von Mesa, 10 km östlich von Santa Rosa de Musquez; in vollkommen dichter Grundmasse ohne jede Glasbasis liegen nur einige gröfsere, stark zersetzte Olivine; aufserdem wurden die auch an anderen Stellen beobachteten Quarzkörner, von Augitzonen umrandet, aufgefunden. — 2. *Diorit* von der Sierra Mercado: ein quarzführender Hornblendediorit. — 3. *Hornblendeporphyrit*: in dichter Grundmasse liegen gröfsere Hornblenden und Plagioklase; vielleicht nur die porphyrische Form des unter Nr. 2 beschriebenen Gesteins. — 4. *Ganggestein* aus Diorit: feinkörniges Gemenge von Orthoklas und Quarz. — 5. *Hornblendeporphyrit*: in einer meist aus Orthoklas bestehenden Grundmasse von ungleichem Korn liegen gröfsere Hornblenden und Plagioklase; das Gestein führt keinen oder doch nur wenig Quarz. — 7. *Augitdiorit* von der Sierra Candella: dunkelgrüner Augit, Plagioklas in regelmäfsiger Verwachsung mit ihn umgebendem Orthoklas, wenig Biotit, Hornblende und Quarz; als accessorische Gemengteile Magneteisen, Titanit, Apatit und Zirkon. — Die Diorite werden als Tiefengesteine gedeutet, die Porphyrite als mit ihnen gleichzeitige, aber in geringeren Tiefen abgelagerte Gesteine. (Sil. [3] **5**. 119—20. 1/2.) NIES.

J. D. Dana und **E. S. Dana**, *Kurze Notizen über kürzlich als neu beschriebene Mineralien.* 1. *Geikielith*, FLETCHER: blauschwarze Körner aus den Edelsteinwäschereien von Rakwana, Ceylon, ein dem Calciumtitanat (Perowskit) entsprechendes Magnesiumtitanat, $MgTiO_3$; D. 3,98.

2. *Baddeleyit*, FLETCHER: von gleichem Fundort, krystallisiert vermutlich monoklin und ist Zirkonsäureanhydrid, ZrO_2; D. 6,02.

3. *Brazilit*, HUSSAK: entstammt dem pyroxenischen Gesteine *Jacupirangit* von der Eisenerzgrube Jacupiranga, Brasilien. HUSSAK bestimmte das in monoklinen Tafeln krystallisierende Mineral zuerst als ein Tantaloniobat, dem Yttrotantalit verwandt, während BLOMSTRAND nur Zirkonerde fand, so dafs das Mineral vielleicht mit FLETCHER's Baddeleyit zu vereinen sein würde. FLETCHER meint gewifs mit Recht, dafs den verschiedenen Unterss. doch wohl ein ganz verschiedenes Material vorgelegen haben mufs.

4. *Folgerit*, 5. *Blueït* und 6. *Whartonit*, S. H. EMMENS, sind Nickelmineralien vom Sudbury-Distrikt, Algoma, Ontario, die bei wechselnden Verhältnissen von Fe : Ni sämtlich auf die Formel $R^{II}S_2$ verweisen sollen. DANA bezweifelt mit Recht die Homogenität dieser Körper. Die Analysen ergaben:

	S	Fe	Ni	Summe	Fe : Ni	D
Folgerit	31,10	33,70	35,20	100	1 : 1	4,73
Blueït	55,29	41,01	3,70	100	12 : 1	4,2
Whartonit	52,29	41,44	6,27	100	7 : 1	3,73.

7. *Nickelskutterudit*, E. Waller und A. J. Moses: die Analyse der mit gediegenem Siber zu Silver City, Neumexiko, vorkommenden Minerals führt zur Formel $R^{II}As_3$, worin R = Ni : Co : Fe = 4 : 2 : 1 ist.

As	Ni	Co	Fe	Summe
78,67	12,25	6,16	2,92	100.

8. *Hauchecornit*, Scheibe: die Werte der von R. Fischer u. Anderen ausgeführten (übrigens unter einander nicht stimmenden) Analysen werden auf die Formel Ni (Bi, Sb, S) bezogen. Das Mineral kommt derb und in quadratischen Krystallen auf der Grube Friedrich bei Hamm vor; D. 6,4.

9. *Cuprocassiterit*, T. Ulke: vgl. das Ref. über Headden, Zinnkies von den Black Hills, S. 1084. (Sil. [3] **45**. 164—66. 1/2.) Nies.

A. Le Chatelier, *Über das Vorkommen des Dioptas im französischen Congo*. Die Kupfererzgruben (vgl. **90**. II. 719; **92**. II. 1037), in denen die Eingeborenen namentlich Malachit als Erz gewinnen, sind in der trockenen Jahreszeit mit 300 bis 350 Arbeitern belegt. Der Dioptas kommt höher vor, als das Kupfererz, und zwar in Geoden eines Quarzites oder eines krystallinischen Gemenges von Quarz, Willemit, Calciumcarbonat und Bleicarbonat. Dem Dioptas benachbart findet sich eine dem Kieselkupfer verwandte Substanz vor, und im Kontakt mit dem an Willemit reichen Gestein ein Mangan enthaltender Kalkstein, an den sich eine eigentümlich erdige aus Manganoxyden und aus kleinen Quarzkrystallen (an beiden Enden ausgebildet) bestehende Substanz anschliefst. Bedeckt wird das Ganze durch einen Sandstein, der aufser Eisen keinerlei metallischen Gehalt zeigt. Der Vf. ist geneigt, das Vorkommen für den eisernen Hut eines in der Tiefe mit Schwefelmetallen gefüllten Ganges zu halten, bis zu dem die ganz flachen Schächte der Eingeborenen nicht hinabreichen. Aus einer anderen Grube, etwa 100 km entfernt, kam ihm auch Schwefelkupfer zur Unters. Die beigegebenen Analysen sind nur ganz approximativ ausgeführt und werden deshalb hier nicht reproduziert. (Cr. **116**. 894—96. [24/4.*] Paris.) Nies.

E. Cumenge, *Über ein neues Mineral von der Kupfererzlagerstätte von Boleo Untercalifornien, Mexiko*. Das Mineral kommt auf derselben Lagerstätte, die das Boleït (vgl. **92**. I. 95 u. 404) geliefert hat, in einem gangförmig auftretenden weifsen Thon vor. Es bildet 2—7 mm grofse, dem rhombischen System angehörige Krystalle. Die Analyse, von Fourment ausgeführt, bezieht der Vf. auf die Formel $PbCl_2.CuO.2H_2O$, indem er den kleinen Gehalt an Chlorsilber als Verunreinigung betrachtet. Für Boleït war (l. c.) die Formel $PbCl_2.CuO.H_2O.^1/_2AgCl$ angenommen worden.

1. Analyse. — 2. Werte der Formel $PbCl_2.CuO.2H_2O$.

	Pb	Cu	Cl	H_2O	Ag	O	Summe	D
1.	52,99	15,20	18,53	9,00	0,15	4,13[1])	100	4,6
2.	52,63	16,12	18,03	9,15	—	4,07	100	–

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

(Cr. **116**. 898—900. [24/4.*] Paris.) Nies.

J. C. Graham, *Einige Experimente mit künstlichen Geysiren. Mit zwei Fig.* Der vom Vf. konstruierte Apparat besteht aus einer 1,44 m langen u. 0,021 m weiten Glasröhre, die oben ein Bassin trägt und unten in einen eisernen Cylinder mündet. Dieser ist mit einem zweiten Cylinder umgeben, der das die Hitze auf das W. im inneren Cylinder übertragende Quecksilber enthält. Zur Erzeugung konstanter Temperatur dient eine Gashahnvorrichtung mit Quecksilberverschlufs, ähnlich wie bei den Thermostaten. Als Hauptaufgabe stellte sich der Vf. Unters., die sich auf die mannigfach behauptete Beschleunigung der Geysirexplosionen durch Seifebeisatz be-

zogen, und es gelang ihm, durch eine grofse Anzahl von Experimenten, über die mehrere Zahlenreihen Auskunft geben, die Thatsache festzustellen, dafs bei Zusatz von Seife gegenüber der Verwendung von reinem W. sich die Eruptionen schneller folgten. Nur negative Resultate ergab dagegen der Vers., die Ursache der Beschleunigung zu erklären. Die verwendete Seifenlsg. hatte eine höhere D. (D. 1,00454), als das W., während eine Beschleunigung noch am ehesten bei umgekehrtem Verhältnis erklärbar schien; Kochpunkt, spezifische Wärme und Wärmeleitung ergab sich für beide Fll. gleich, so dafs der Vf. auf die bereits von HAGUE formulierten allgemeineren Betrachtungen zurückgreift und mit diesem an das unregelmäfsige und stofsweise Aufkochen der alkal. Fll. erinnert, so dafs der Viskosität derselben eine zurückhaltende Kraft gegenüber den Dampfblasen zukommt, die dann in einer explosionsartigen Entwicklung ihre Auslösung findet. (Sil. [3.] **45**. 54—60. 1/1. [12/10. 92.] Middletown. Connecticut. Pysik. Lab. der Wesleyan-Univ.) NIES.

G. C. Hoffmann, *Chemische Beiträge zur Geologie von Canada.* Von den beiden von R. A. A. JOHNSTON ausgeführten Analysen bezieht sich Nr. 1 auf einen derben *kobalthaltigen Arsenkies (Danait)* von Graham, Algoma, Ontario; Nr. 2 auf *Gersdorffit*, ein Mineral, das erstmals aus Canada, und zwar von Dension, Algoma, beschrieben wird.

	As	S	Sb	Fe	Co	Ni	Cu	Au	Summe	D.
1.	42,22	18,84	0,60	33,32	4,09	0,93	—	Spur	100	5,988
2.	46,96	16,71	—	7,90	2,01	26,32	0,10	—	100	—

Ein hygroskopischer *Opal* (*Hydrophen*) von Savona, Manitoba, British Columbia, enthielt 7% W., von denen in trockener Luft 3,25% abgegeben wurden, während in feuchter nicht nur dieser Verlust wieder aufgenommen wurde, sondern auch noch weitere 3,50%. (Im Ausz. Sil. [3.] **45**. 75—76. 1/1.) NIES.

F. S. Dodge, *Kilauea im August 1892. Mit 6 Figg.* Es ist der offizielle Bericht über die Veränderungen, die sich am *Krater des berühmten Vulkans auf Hawai* und in seinen Umgebungen vollzogen haben, fixiert durch eine Reihe von Plänen und Profilen. Als jüngst vorausgehende Arbeit wird die von S. E. BISHOP im April 1892 ausgeführte Unters. (vgl. **92**. II. 671) zum Vergleiche herangezogen. (Sil. [3.] **45**. 241—46. 1/3. Honolulu.) NIES.

W. Lindgren und **W. H. Melville**, *Sodalithsyenit und andere Felsarten aus Montana. Mit zwei Figg.* Nach ihrem Auftreten und ihrem Verhalten unter dem Mikroskop werden *Porphyrite* und *Quarzporphyre* aus den Mocassin Mountains beschrieben; sie enthalten Quarz, Orthoklas, Plagioklas und Hornblende und bilden Laccolithe, deren Eruptionszeit nach der Kreideperiode angesetzt wird. Dunkel gefärbte *porphyrische Ganggesteine*, ebenfalls postcretaceïschen Alters, entstammen den Bear Paw Mountains und sind aus Hornblende, Orthoklas, Albit, Sodalith, Augit, Olivin, Biotit und Plagioklas zusammengesetzt. Zur näheren Unters., auch chem. (Analysen von MELVILLE), kam ein drittes gleichalteriges Gestein, ein Sodalithsyenit von Square Butte, dem östlichen Ende der Highwood Mountains, das nach der unten gegebenen Gesamtanalyse im Vergleich mit den Analysen der Bestandteile aus 60% Feldspat (etwa hälftlich Orthoklas und Albit), 23% Hornblende, 8% Sodalith und 3% Analcim besteht. Nephelin ist keiner nachweisbar, möglich, dafs er als das Muttermineral des Analcims anzusehen ist.

1. *Bauschanalyse des Gesteins.* — 2. *Hornblende* — 3. *Sodalith.* — 4. *Analcim.*

	H_2O [1])	H_2O [2])	SiO_2	P_2O_5	Cl	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO
1.	0,26	1,51	56,45	0,13	0,43	0,29	20,08	1,31	4,39
2.	—	0,24	38,41	—	—	1,26 [3])	16,39	3,75	21,75

[1]) Bei 100°. — [2]) Über 100°. — [3]) Die Titansäure wurde hier mit der Thonerde bestimmt, liefs sich aber aus der für das Gesamtgestein gefundenen Menge berechnen, da nur in der Hornblende ein Gehalt an TiO_2 beobachtet wurde.

	H_2O	H_2O	SiO_2	P_2O_5	Cl	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO
3.	0,45	3,73	41,56	—	4,79	—	29,48	—	0,49
4.	—	7,07[4])	49,54	—	1,67	—	25,07	—	0,40

	NiO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe	O[5])	Rest	D.
1.	Spur	0,09	2,14	0,63	5,61	7,13	100,45	0,10	100,35	—
2.	Spur	0,15	10,52	2,54	2,95	1,95	99,91	—	—	3,437
3.	—	—	0,49	0,15	19,21	0,91	101,26	1,08	100,18	2,26
4.	—	—	0,22	0,20	15,32	0,89	100	—	—	2,25.

[4]) Aus der Differenz bestimmt. — [5]) Dem Chlor äquivalente Menge.

(Sil. [3.] **45**. 286—97. 1/4. [Dez. 1892.] Washington.) Nies.

J. F. Kemp, *Über ein basisches Ganggestein von Hamburg, Sussex County, New-Jersey, und seinen angeblichen Gehalt an Leucit. Mit 3 Figg.* Im Anschluſs an seine frühere Arbeit über basische Ganggesteine aus New-Jersey (vgl. **90**. I. 6[illegible]) bespricht der Vf. einen neuen Fund, ein Gestein, dessen Grundmasse fast ausschlieſslich aus Analcim besteht, mit gröſseren Individuen von Biotit und Pyroxen neben einigem Ägirin, Apatit, Magneteisen und Plagioklas. Am auffallendsten sind kugelförmige Ausscheidungen, aus weiſsem Material bestehend, von tief braunem Biotit umgeben. Nach den Resultaten der unten gegebenen Analyse bestehen sie aus *Analcim*, während Hussak (JM. **92**. II. 153) an einem ihm zugegangenen Stücke (übrigens unter irrtümlicher Angabe des Fundortes) das Gestein als ein Leucit führendes (Leucittephrit) bestimmt hatte. Im Gegensatz dazu stellt der Vf. unter Beistimmung von Rosenbusch das Gestein zum *Theralith*. Für die Entscheidung, ob Leucit oder Nephelin das Muttermineral des Analcims gewesen sei, findet sich keinerlei Anhaltspunkt.

1. Analyse des möglichst separierten Analcims aus den Kugeln. — 2. Dieselbe nach Abzug des $CaCO_3$ auf 100 berechnet.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	CO_2	Summe
1.	6,08	50,52	25,48	0,41	4,05	3,41	8,58	1,71	100,24
2.	6,31	52,44	26,44	0,43	1,94	3,54	8,90	—	100.

(Sil. [3.] **45**. 298—305. 1/4. Washington. Columbia College.) Nies.

F. Gonnard, *Über einen Feldspat und Zirkon führenden Einschluſs im Basalt vom Puy de Montaudou bei Royat.* Das betreffende Gestein und seine Einschlüsse sind schon öfters Gegenstand der Kontroverse gewesen, an der sich auſser Gonnard selbst (**92** I. 310) Jannettaz (**91**. I. 426 und **92**. I. 310) und Lacroix (**92**. I. 404) beteiligten. Durch einen neuen Fund, einen Einschluſs aus groſsen Orthoklaskrystallen, wenig kleineren Oligoklasen und Zirkon bestehend, glaubt der Vf., als das Muttergestein einen porphyrartigen Granit bezeichnen zu können, der in der Margeride (einem Zweige der Cevennen im Cantal) als anstehend bekannt ist. Er nimmt von diesem Granite an, daſs er bei Royat in nicht sehr bedeutender Tiefe vorhanden ist, da der Einschluſs nur wenig verändert ist. (Cr. **116**. 896—98. [24.4.], Paris.) Nies.

P. Termier, *Über porphyrische Gesteine aus den französischen Alpen.* Den von Fabre ausgeführten Analysen läſst der Vf. kurze mineralogische Beschreibungen vorausgehen.

I. *Mikrogranulit* vom Lautaret: in quarzreicher Grundmasse liegt Oligoklas, Anorthit, Orthoklas, Quarz, schwarzer Glimmer, Apatit und Zirkon.

II. *Orthoklasporphyr* von den Grandes Rousses: wenig Quarz in der Grundmasse und unter den Ausscheidungen, Oligoklas und Orthoklas als Mikrolithe und in gröſseren Individuen, Labrador (selten), Hornblende (selten), schwarzer Glimmer, Zirkon, Apatit.

III. *Porphyrit* vom Massiv des Pelvoux, Nr. 5. Einschluſs in Orthoklasporphyr von den Grandes-Rousses: in der etwas fluidalen, aus Labrador oder Orthoklas, Hornblende, wenig Glimmer u. noch weniger Quarz bestehenden Grundmasse liegen kaolinisierte Feldspate, Augite und Magneteisen.

IV. *Melaphyr* aus der Umgebung des Valjoufrey: in der aus Oligoklas, wenig Labrador und Augit bestehenden Grundmasse liegen veränderter Olivin, einzelne Feldspäte, Magneteisen und Eisenglanz.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühv.	Summe
I.		75,1	13,2	2,6	0,33	Spur	3,55	4,46	0,47	99,71
II.	1.	62,06	13,7	8,9	1,05	1,4	6,0	5,19	1,41	99,71
	2.	61,07	11,80	13,1	1,99	1,90	5,50	2,80	1,60	99,76
	3.	59,5	11,8	13,1	2,2	2,7	4,32	3,96	1,55	99,13
	4.	66,04	13,3	8,4	1,6	2,2	4,7	3,4	1,1	100,74
	5.	66,3	15,3	5,4	0,9	2,6	4,6	2,8	1,2	99,1
	6.	62,3	15,7	6,7	2,1	3,1	4,21	3,77	1,3	99,18
	7.	62,3	14,1	8,2	1,3	3,4	3,5	4,4	2,2	99,4
	8.	67,5	14,5	7,0	1,1	2,3	3,38	3,38	1,6	100,76
III.	1.	50,7	18,8	8,8	5,3	8,6	0,83	2,8	3,56	99,39
	2.	48,7	17,2	8,2	5,8	8,5	3,7	1,03	7,0	100,13
	3.	52,8	19,8	11,9	0,95	5,3	2,7	3,54	3,1	100,09
	4.	50,7	16,8	15,5	2,9	5,5	2,31	3,78	2,85	100,34
	5.	63,4	17,9	8,4	1,02	1,04	4,2	3,96	0,72	101,00
IV.	1.	48,6	16,5	10,6	4,1	9,4	0,52	5,47	3,96	99,15
	2.	50,8	18,7	11,4	3,83	3,4	0,96	6,2	4,7	99,99
	3.	45,6	13,4	21,0	2,7	6,8	0,63	4,84	4,9	99,87
	4.	46,1	18,3	16,3	1,8	6,7	0,93	4,61	4,56	99,30.

Fr. **116**. 900—3. [17/4.*] Paris.) NIES.

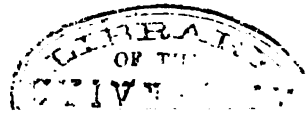
Sigmund Neumann, *Analyse des Wassers der Eisenquelle von Ovári.* Die Quelle in Ovári bei Szatmár in Ungarn ist bisher nur in der Umgegend als heilkräftig bekannt gewesen, aber noch nicht untersucht worden. Sie enthält in 1000 g W.:

$CaSO_4$	$Ca(HCO_3)_2$	$Fe(HCO_3)_2$	$Mn(HCO_3)_2$	$Mg(HCO_3)_2$	$NaHCO_3$
0,104 31	0,459 35	0,140 98	0,002 39	0,220 59	0,180 14
NaCl	KCl	Salze	SiO_2	Humuss.	freie CO_2
0,049 73	0,013 43	Spuren	0,031 70	0,016 60	0,142 16 g

Die Temperatur ist 12,5°. Die Quelle ist als Eisenquelle zu bezeichnen. (MUng. 92. 250—52. [14/3.*]. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

E. A. Foote, *Vorläufige Notiz über einen bei Bath, Süd-Dakota, niedergefallenen Meteorstein. Mit einer Tafel.* Der abgebildte Stein fiel im Beisein mehrerer Zeugen 29. August 1892 etwa 3 km von Bath nieder unter donnerähnlichem Geräusch, das zu Bath und in Aberdeen (14 km entfernt) gehört wurde. Der Stein, der 0,5 m tief in einen harten Boden einschlug, ist 46,75 Pfund (21 kg) schwer, abgesehen von einigen 28—57 g wiegenden Stückchen, die sich beim Falle loslösten. Äufserlich mit einer schmelzrinde versehen, zeigt der Stein im Inneren eine körnige Struktur mit vielen eingestreuten Eisenpartikeln. A. P. BROWN wies durch eine qualitative Unters. Nickel und Kobalt nach. (Sil. [3.] **45**. 64. 1/1. [23/11. 92.*] Philadelphia.) NIES.

H. A. Ward, *Vorläufige Mitteilung über einen japanischen Meteoriten. Mit einer Tafel. (Abbildung des Steines).* Der Stein wurde bisher in einem japanischen Tempel gehoben und soll nach Angaben der Priester am 13. Juni 1850 unter starkem Donner beim Dorfe Kesen im Distrikt gleichen Namens auf der japanischen Haupt-



insel niedergefallen sein. Nachdem schon in Japan mehrere Stücke losgetrennt worden waren, wiegt er jetzt nach seiner Überführung nach Rochester noch 6 1/16 Unzen (171,5 g); er ist unregelmäfsig dreieckig mit einem gröfsten Längsdurchmesser von 6 1/2 Zoll (162 mm) und einer Dicke von 5 Zoll (125 mm). In der dunkelschwarzen Schmelzrinde lassen sich einzelne rote Flecken unterscheiden, vermutlich oxydiertes Eisen. Wo durch das Abschlagen der Stücke das Innere bloſs gelegt ist, erkennt man die ausgeprägt chondritische Natur, aufserdem metallische Partien, Rostflecken und rote Stellen, vielleicht von Eisenchlorid herrührend. Eine von J. M. Davison vorgenommene vorläufige Analyse läfst auf eine metallische Beimengung von 16 % in der Gesamtmasse schliefsen. (Sil. [3.] **45**. 153—55. 1/2. [12/12. 92.*] Rochester.) Nies.

H. A. Newton, *Strukturlinien im Meteoriten von Winnebago County u. anderen Meteorsteinen.* Der Vf. bemerkte zuerst bei den Meteorsteinen von Winnebago County, daſs sich bei Anwendung reflektierten Lichtes eine gesetzmäfsige Anordnung der metallischen Flimmern beobachten läfst, wodurch Liniensysteme entstehen, die mit den Widmannstätten'schen Figuren bei den Holosideriten durchaus vergleichen lassen, indem sie sich auf Parallelflächen und solchen senkrecht dazu geschliffen in derselben Gesetzmäfsigkeit wiederholen. Die Prüfung einer Reihe sonstiger Steinmeteoriten (Pultusk, Hessle, Wold Cottage, Sierra di Chaco, Sierra Rockwood, Rensselaer County, Fayette County) ergab ihm ähnliche Erscheinungen, freilich in sehr verschiedenem Grade der Vollkommenheit. Eine spätere Notiz giebt an, daſs v. Reichenbach schon 1859 die gleichen Erscheinungen beobachtet hat. (Sil. [3.] **45**. 152—53. 1/2. Nachwort in Sil. [3.] **45**. 355. 1/4.) Nies.

Analytische Chemie.

G. Embrey, *Der Milchprüfer von Lister-Babcock, nebst einigen Vorschlägen zur Ausdehnung von dessen Anwendung.* Gegen die Verwendung des Laktokrits zu schnellen Fettbestimmung in der Milch wird die Notwendigkeit der Anwendung einer flüchtigen Säure (HCl), die hohe Umdrehungszahl und der hohe Preis des Apparates geltend gemacht, bei dem Verf. von Leffmann und Beam (vgl. u. a. Droop Richmond **92**. II. 635 und Gerber S. 233), muſs ebenfalls HCl angewandt werden, und aufserdem wird nicht das Fett allein gemessen, sondern eine Lsg. desselben in Amylalkohol. Der Vf. empfiehlt den Apparat von Lister und Babcock, in welchem durch Zentrifugieren der Milch mit H_2SO_4 von D. 1,831—1,834, Auffüllen mit W. bis zu einer Marke, nochmaliges Zentrifugieren und Ablesen der Höhe der Fettschicht der Fettgehalt bestimmt wird. Die Anzahl der Umdrehungen der Zentrifuge beträgt nur 600 in der Minute. Die Resultate sind durchweg um 0,3% niedriger als bei der Fettbestimmung nach Adams, und der Vf. schreibt dies ungenauer Kalibrierung zu; man muſs deshalb zu der abgelesenen Fettmenge 0,3% hinzuzählen. Nach den Tabellen von Hehner und Richmond läfst sich mit Hilfe der Fettbestimmung im Lister-Babcock'schen Apparat auch schnell und ziemlich genau der Gehalt der Milch an festem Rückstand berechnen. (Anl. **18**. 118—25. [5/4.*].) Bodländer.

A. Classen, *Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse.* Vf. vertritt Rüdorff's Antikritik (S. 956) gegenüber aufs neue die Zuverlässigkeit seiner elektrolytischen Methoden und betont, daſs genaue Innehaltung der vorgeschriebenen Bedingungen wesentlich sei, während Rüdorff die Kenntnis der Stromstärke und Spannung für nebensächliche Dinge halte. (ZAnorg. **3**. 404—6.) Muhlert.

Philip E. Browning, *Der Einfluſs von freier Salpetersäure und von Königswasser auf die Fällung von Barium als Sulfat.* HNO_3 und Königswasser üben, selbst wenn die Lsg. 10 Volumprozente der Säure enthält, keinen merklichen lösenden

Einfluſs auf Bariumsulfat, solange überschüssige H_2SO_4 zugegen ist; insbesondere verhält sich Königswasser wie HCl, es l. sich darin fast gar kein Bariumsulfat, während HNO_3 etwas stärker lösend einwirkt. Die Ggw. von Königswasser oder von HNO_3 ist von Vorteil, wenn solche Substanzen zugegen sind, die wie Metaphosphorsäure, Alkalinitrate oder Ammoniumnitrat die vollständige Fällung des Bariumsulfats verzögern; in diesen Fällen tritt bei Zusatz von HNO_3 vollständige Ausfällung des Bariums schnell ein. Wenn der Nd. von Bariumsulfat durch mitgerissene fremde Substanzen verunreinigt ist, kann man ihn durch Auflösen in konz. H_2SO_4, Eindampfen der Lsg. zur Trockene und Aufnehmen mit W. reinigen. (Sil. [3.] **45**. 399—404. Mai.) BODLÄNDER.

W. Gathorne Young, *Über eine Fehlerquelle in der maſsanalytischen Bestimmung von Chloriden nach der Mohr'schen Methode.* Beim Titrieren von Lsgg. von Chlornatrium mit Silbernitrat, mit Kaliumchromat als Indikator erhält man zu hohe Zahlen, wenn man die Lsg. sehr verd. oder bei höherer Temperatur titriert. Verdünnung der Lsg. von 5 auf 250 ccm bewirkt einen Fehler von 5%, und Temperaturerhöhung auf 100° unter sonst gleichen Bedingungen einen Fehler von 16%. Die Fehlerquelle liegt wahrscheinlich in der Löslichkeit des Silberchromats, 100 000 Teile W. von 15,5° lösen 6 und von 100° 18 Teile Silberchromat auf. (Anl. **18**. 124—30. 1/3.) BODL.

A. Villiers und **Fr. Borg**, *Bestimmung der Phosphorsäure.* Vff. suchten die Bedingungen festzustellen, unter denen man einen Phosphormolybdänsäureniederschlag von konstanter Zus. erhält. Als Reagens diente die bekannte Lsg. von 150 g Ammoniummolybdat in 1 l W. gelöst u. dann in 1 l Salpetersäure gegossen. Hat man weder Eisen, noch Thonerde in der Fl., so ist die Fällung, bei Anwendung von 100 ccm des Reagens auf ca. 0,1 g Phosphorsäure, in der Kälte nach 4 Stunden vollständig. Sind grofse Mengen anderer (sesquioxydfreier) Salze vorhanden, so wird dadurch die Fällung verzögert, wird aber ebenfalls nach längerem Stehen in der Kälte oder nach vierstündiger Digestion bei 40° vollständig. Das unter diesen Umständen erhaltene Ammoniumphosphomolybdat hat die konstante Zus. $PO_5.24MoO_3.3NH_4O.3HO$. Bei Ggw. von Eisenoxyd und Thonerde werden diese zum Teil mit niedergerissen, und man kann den Nd. nicht mehr direkt wägen. Aber auch das in üblicher Weise daraus dargestellte Ammoniak-Magnesiaphosphat enthält noch Sesquioxyde, so dafs die Resultate nicht genau ausfallen. Um dies zu vermeiden, l. Vf. den wie oben gefällten Nd. des Molybdats in Ammoniak auf und versetzt diese Lsg. mit Weinsäure bis zur sauren Rk., wobei das Molybdat nicht wieder gefällt wird. Man übersättigt dann mit Ammoniak und fällt wie gewöhnlich mit Magnesiamischung. Eisen und Thonerde werden durch die Weinsäure vollständig in Lsg. gehalten, und die Resultate fallen genau aus. (Cr. **116**. 989—93. [1/5.*].) SACHSSE.

John Clark, *Über die Bestimmung des Chroms im Stahl.* Die vom Vf. (**92**. II. 425) angegebene Methode der Chrombestimmung eignet sich besonders für schwer aufschliefsbare Legierungen, die sich leicht pulverisieren lassen, weniger für Stahl u. Eisen, welche wenig Chrom enthalten. In solchen Fällen l. man die Legierung in verd. Salzsäure, neutralisiert, ohne zu filtrieren oder einzudampfen, giebt so viel Natriumphosphat hinzu, als sich mit dem Chromoxyd verbindet (1 g auf 2—5 g der Legierung) und etwa die doppelte Menge Natriumsulfit, kocht 10 Minuten, filtriert, glüht schwach und mischt mit der achtfachen Menge eines Gemisches aus 3 Teilen Soda und 2 Teilen Magnesia, glüht $^1/_2$ Stunde über dem Bunsenbrenner, nimmt die Schmelze mit W. auf, filtriert und titriert mit Ferroammoniumsulfat. Der unl. Rückstand kann noch Spuren Chrom enhalten und wird deshalb von neuem mit dem Magnesiagemisch geglüht. Man kann auch die Fällung des Chroms vornehmen, indem man die salzsaure Lsg. der Legierung mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit 1—2 Tropfen HCl ansäuert und mit wenig Natriumsulfit so lange kocht, bis alle

SO_2 verjagt ist, und ein erneuter Zusatz von Natriumsulfit keinen Nd. mehr hervorruft. Man filtriert und führt das Chromoxyd wie oben in Chromat über, welches man titriert. (JSI. **12**. 340—41. Glasgow and Scottish Section. Glasgow. [4.4.]) BODLÄNDER.

G. v. Knorre, *Über die Verwendung von Nitroso-β-naphtol in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt.* Das vom Vf. zur Trennung von Kobalt und Nickel, sowie von Eisenoxyd u. Thonerde vorgeschlagene Verf. der Fällung mit Nitroso-β-naphtol ist von vielen Seiten geprüft worden u. hat sich gut bewährt. Eine *Trennung des Eisens von der Phosphorsäure* durch Nitroso-β-naphtol gelang nicht, auch wenn viel freie Salzsäure zugegen war. Um die Phosphorsäure vollständig mit dem Eisen abzuscheiden, muſs man nach annähernder Neutralisation den Rest der freien Salzsäure durch Ammoniumacetat in Essigsäure überführen. Das Nitronaphtoleisen kann man schneller als nach dem früheren Verf. veraschen, wenn man den feuchten Nd. mit dem Filter in einem Platintiegel bringt, den Deckel auflegt und sofort mit der vollen Flamme des MÜNCKE'schen Patentbrenners erhitzt. Wenn keine brennbaren Gase mehr auftreten, glüht man den offenen Tiegel sehr stark. Es gelingt dadurch, Verluste durch Verpuffung zu vermeiden.

Auf die gleiche Weise läſst sich auch der durch Nitroso-β-naphtol in einer Kobaltlsg. hervorgerufene Nd. veraschen, ohne daſs Verpuffung eintritt, oder die Bildung einer schwer verbrennlichen Kohle erfolgt. Die *Trennung des Kobalts von Nickel* durch Nitroso-β-naphtol hat sich bei den vom Vf. u. von FISCHER (**89**. I. 115. 650) u. KRAUSS (**91**. II. 224) ausgeführten Prüfungen gut bewährt. Phosphorsäure oder Arsensäure fallen nicht mit Kobalt. Die Fällung erfolgt aus der mit HCl versetzten Lsg. der Sulfate von Kobalt und Nickel. Beim Glühen in dem unteren Teil der Flamme wird ein Teil des Oxyds Co_3O_4 reduziert; dies geschieht nicht, wenn man mit der Spitze der Flamme bei Luftzutritt stark glüht. Man kann kleinere Mengen als Co_3O_4 wägen, gröſsere reduziert man durch Glühen im Wasserstoffstrome zu metallischem Kobalt und wägt dieses. (ZAng. 1893. 264—69. 1/5.) BODLÄNDER.

G. Denigès, *Identifizierung und Bestimmung der Laktose in den verschiedenen Milchsorten.* Nach ESBACH soll jede Milch eine Mischung von Laktosen mit verschiedenen Eigenschaften enthalten; am konstantesten zusammengesetzt soll die Kuhmilch sein, wogegen Frauenmilch in der Art der Laktosen sehr schwankt. Vf. hat diese Frage aufgenommen und Milch von Frauen, ferner von der Eselin, Stute, Kuh, Ziege, vom Schaf und Hunde auf Laktosen in der Weise untersucht, daſs die Milch mit 5 g rotem HgO (pro 100 ccm) und 0,5 ccm Eg. koaguliert wurde; nach der Filtration und dem Eintrocknen war das Serum frei von Albuminen und wurde zur Entfernung zurückgebliebener Quecksilberspuren mit H_2S behandelt. Das Filtrat vom HgS-Nd. wurde eingedampft, bis Krystallisation des Zuckers erfolgte, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurde. Wie sich Vf. überzeugen konnte, erleidet der Zucker bei dieser Behandlung keine Zersetzungen. Die Feststellung der Elementarzusammensetzung, des Molekulargewichtes der Krystallform, des Drehungs- und des Reduktionsvermögens vor und nach der Invertierung mit Säuren, der DD. der Lsgg. des aus den verschiedenen Milchsorten gewonnenen Zuckers zeigte, daſs stets dieselbe Zuckerart vorlag.

Zwischen dem Serum der Milch von Frauen und Eselinnen einerseits u. andererseits dem Serum der Kuhmilch zeigten sich einige Abweichungen, die sich durch das polarimetrische und das Reduktionsverhalten zu FEHLING'scher Lsg. kundgaben, sobald man die dabei erhaltenen Ergebnisse unter Zugrundelegung der mit der krystallisierten Laktose erhaltenen Zahlen in Vergleich stellt. Diese Anomalien werden aber, wie Verss. lehrten, nicht durch die Verschiedenheiten der Laktosen bewirkt, sondern

es scheint, als ob in der Milch der Frau und des Hundes neben der Laktose auch noch eine linksdrehende Substanz, und im Serum der Esels- und Stutenmilch eine rechtsdrehende Substanz vorhanden sind; alle diese Stoffe sind ohne Reduktionsvermögen, und ihre optische Aktivität scheint nicht durch verd. Säuren bei Temperaturen von 106—110° beeinflufst zu werden. Vf. hat diese Substanzen nicht isolieren können, aber verschiedene mit dem laktosefreien Serum angestellte Rkk. sprechen für diese Ansicht. Hiernach wird bei der Bestimmung des Milchzuckers die polarimetrische Methode keine sicheren Resultate liefern, vielmehr wird man sich hierzu der FEHLING'schen Lsg. bedienen müssen, die man auf Milchzucker einstellt. Ein für diesen Zweck geeignetes Serum erhält man aus 10 ccm der zu untersuchenden Milch, 2,5 ccm einer 5%igen Natriummetaphosphatlsg. und 60—70 ccm W. Die Mischung versetzt man nach dem gründlichen Mischen mit 0,3 ccm Essigsäure oder besser noch mit 0,5 ccm HCl (letztere mufs man bei Frauen-, Esels- und Stutenmilch anwenden) und füllt das Ganze auf 100 ccm auf; hierauf filtriert man. Das klare Filtrat giebt mit FEHLING'scher Lsg. eine scharfe Endreaktion. (JPCh. [5.] **27**. 413—17. 15/4.) PROSK.

François, *Auswahl eines Verfahrens zur Titrierung der Jodoformgaze.* Es giebt 3 Verff. zur Bestimmung des Jodoforms in der Jodoformgaze: 1. Das Verf. von HUSS, beruhend auf der Zers. durch Zinkstaub unter Bildung von ZnJ_2, Zers. desselben durch Sodalsg. und Titrierung des gebildeten NaJ. — 2. Die Zers. des Jodoforms durch Kalilsg. zu ameisensaurem Kalium und KJ, welches letztere man nach PERSONNE mit Normal-Sublimatlsg. oder mit Höllensteinlsg. titriert. — 3. Nach GRESHOFF, welcher Jodoform durch Silbernitrat in AgJ, Salpetersäure und Kohlenoxyd umsetzt.

Die ersterwähnte Methode ist wenig zu empfehlen. Bei dem zweiten Verf. zersetzt man das Jodoform mit alkoh. Kalilauge auf der Gase selbst. Den A. verjagt man durch einen Luftstrom und legt, um etwa verflüchtigtes Jod zurückzuhalten, eine ammoniakalische Silberlsg. vor; das Jod selbst bestimmt man gewichtsanalytisch als AgJ. Ein gewisser Teil des Jodoforms wird beim Zers. mit Alkali in Methyljodid übergeführt, das von der ammoniak. Ag-Lsg. zurückgehalten wird.

Das dritte Verf. ist schnell ausführbar und zeichnet sich durch grofse Genauigkeit aus, nur mufs man die Operationen in einem Dunkelzimmer ausführen. Ca. 20 g der Jodoformgaze werden fein geschnitten und in einem Extraktionsapparate mit Ä. behandelt. Man verdunstet einen aliquoten Teil der äth. Lsg. mittels eines getrockneten Luftstromes, bis der Rückstand konstantes Gewicht zeigt, u. erhitzt das so erhaltene Jodoform auf dem Wasserbade mit 10 ccm einer 20%igen Silbernitratlsg., indem man nur langsam die Temperatur steigert. Nach dem Zusatz von dest. W. läfst man 12 Stunden stehen und wägt das AgJ nach bekannten Regeln. Bei dieser Methode kann man zugleich auch das angewandte Bindemittel mit bestimmen. (JPCh. [5.] **27**. 409—13. 15/4.) PROSKAUER.

L. Gebek, *Über Fettextraktionen.* Wenn man das Fett aus Futtermitteln mit wasserhaltigem Ä. extrahieren will, mufs man die Substanz erst trocknen, und bei der Extraktion gehen mit dem Fett auch Farbstoff, Harz und wachsartige Stoffe in Lsg. über. Um beide Übelstände zu vermeiden, versuchte der Vf., die Extraktion der ungetrockneten Substanz durch Ä. vorzunehmen und die äth. Lsg. durch Filtration durch gebrannten Gips zu reinigen. Hierbei wurde allerdings ein reineres Fett erhalten, aber es ergaben sich keine übereinstimmenden Resultate.

Ähnliches zeigte sich als der Ä. durch Knochenkohle filtriert wurde, u. es scheint, dafs die Knochenkohle aus der äth. Lsg. nicht nur Harze u. Farbstoffe, sondern auch freie Fettsäuren zurückhält, die in den Futtermitteln oft enthalten sind. Bessere Resultate wurden bei Anwendung von spanischer Erde erhalten. Diese mufste vorher von dem Calciumcarbonat befreit werden, was durch Behandlung mit verd. H_2SO_4. Ein-

dampfen und Trocknen geschah. Zur Ausführung der Extraktion bringt man in ein Extraktionsröhrchen einen Wattepfropf, darüber 3—4 ccm hoch, spanische Erde, dann die Mischung des Futtermittels mit gleichviel spanischer Erde u. noch einen Wattepfropf. Die Extraktion dauert 4—5 Stunden. Bei Anwendung desselben Ä. gaben verschiedene Extraktionen derselben Substanz übereinstimmende Zahlen; wasserfreier Ä. liefert etwas weniger Extrakt als wasserhaltiger, weil durch letzteren auch einige Verunreinigungen mit in den Extrakt übergeführt werden. Wenn man die Substanz vor der Extraktion bei 100° trocknet, so erhält man zu niedrige Resultate, wahrscheinlich weil dabei Produkte entstehen, die in Ä. l. sind, aber von der spanischen Erde zurückgehalten werden. (ZAng. 1893. 253—55. 1/5. Bonn. Landw. Vers.-Stat.)

BODLÄNDER.

H. Droop Richmond, *Leffmann und Beam's Methode der Fettbestimmung in der Milch.* Teil II. Auf Grund genauerer Untersuchung zieht der Vf. seine frühere Angabe (92. II. 635) zurück, daſs die obere Schicht bei der Fettbestimmung im Apparat von LEFFMANN und BEAM auſser Fett u. Amylalkohol auch Amylschwefelsäure enthalte. Beim Ausziehen der oberen Schicht mit W. und Neutralisieren mit Barytwasser entstand ein starker Nd. von Bariumsulfat, und in dem Filtrat davon war nur eine geringe Menge Barium in Form des Chlorides enthalten. Die an der Skala abgelesenen Zahlen für den Fettgehalt müssen mit einem für jeden Apparat festzustellenden Faktor multipliziert werden und ergeben dann genaue Zahlen. Der Fettgehalt des Rahms kann nach dieser Methode nur mit grober Annäherung ermittelt werden. Die Anwendung von HCl ist nicht durchaus notwendig, aber wegen der schärferen Absonderung der wss. von der fetten Schicht empfehlenswert. (Anl. 18. 130—34. [7/12. 92.].)

BODLÄNDER.

A. Houzeau, *Grundlagen einer neuen Methode zur Erkennung von Verfälschungen der Butter durch Margarine oder andere Fette.* Wenn zwei wasserfreie Fette, Butter und Margarine, mit demselben Gewichte in demselben Volum A. und bei derselben Temperatur gelöst sind, so wird die Klarheit der Lagg. bei einer um so höheren Temperatur aufhören, je weniger das Fett l. ist, und die Temperatur, wo die Trübung der Fl. einen weiſsen Indikator verhüllt, kann als Maſs für die relative Löslichkeit beider Substanzen dienen. Diesen Punkt nennt Vf. den Trübungspunkt. Der betrügerische Zusatz von Margarine oder anderen Fetten kann auf diese Weise erkannt werden, wie folgende Bestimmungen des Trübungspunktes zeigen.

Reine Butter	63,0°
Dieselbe Butter mit 8% Margarine	65,5°
Dieselbe Butter mit 8% eines anderen Fälschungsmittel	65,4°.

Hätten alle Butterarten denselben Trübungspunkt, so wäre damit die Aufgabe gelöst. Das ist aber nicht der Fall, der Trübungspunkt kann für Butter verschiedener Herkunft, aber auch für Butter derselben Herkunft zu verschiedenen Zeiten sehr beträchtlich schwanken (59—72°). Man muſs also aus der reinen Butter eine Art typischer Butter von unveränderlichem Trübungspunkt machen.

Da eine Butter mit höherem Trübungspunkte diese Eigenschaft ihrem gröſseren Reichtume an weniger l. Glyceriden verdankt, so kann man durch deren teilweise Entfernung zu Butter mit demselben Trübungspunkt gelangen. Diese Unifikation verschiedener Butterarten kann man bewirken, wenn man die getrocknete Butter in gleichem Volum A. von demselben Gehalt und bei genau derselben Temperatur auflöst. Die klaren Lagg. läſst man dann langsam bis zu einem bestimmten Punkte abkühlen, wobei sich aus der Butter die wenigst l. Glyceride abscheiden. Durch Verdampfung des A. erhält man dann die unifizierte Butter. Das folgende Beispiel zeigt die Trübungspunkte zweier Butterarten, I vor der Unifikation und II nach derselben:

I	II	I	II
59,0	60,0	67,5	60,2.

Bei manchen Butterarten muſs man diese Operation wiederholen. Die neue Methode geht nun von der Bestimmung der flüchtigen Säuren der Glyceride aus, die die unifizierten Butterarten zusammensetzen:

	1. Unifikation	
	Trübungspunkt	Flüchtige Säuren
Reine unifizierte Butter	60,0°	23,6 ccm
Andere Butter, gleichfalls unifiziert	60,0°	23,6 ccm
Andere Butter, nicht unifiziert	63,5°	22,0 ccm.

Die flüchtigen Säuren sind in Kubikzentimetern Natronlauge ausgedrückt. Andererseits geben die der Butter zugesetzten Fette (Margarine, Vegetalin etc.) bei der alkoh. Behandlung Extrakte, von denen die am wenigsten lösliche den Trübungspunkt der unifizierten Butter erhöhen, während die löslichsten ihn erniedrigen. Demnach hat man ein Mittel, um ihre Ggw. zu erkennen. (Cr. **116**. 952—56. [1/5.*].)

SACHSSE.

Technische Chemie.

J. W. Kynaston, *Vorschläge zur Behandlung der Abgase bei der Wiedergewinnung des Schwefels nach dem Chance-Claus-Prozeſs.* Die Abgase des CHANCE-CLAUS-Prozesses enthalten 10% des zugeführten Schwefels in Form von H_2S und SO_2. Namentlich der H_2S darf nicht in zu groſsen Mengen in die Atmosphäre gelangen, ohne dieselbe erheblich zu verschlechtern. Man kann die Abgase durch die Feuerung leiten und dadurch den H_2S zu SO_2 verbrennen, wodurch zwar auch die Luft verschlechtert wird, aber doch nicht sehr viel mehr als durch die Verbrennung schwefelreicher Steinkohlen. Um den Verlust an Schwefel zu vermeiden, hat man die Abgase nach Verbrennung des H_2S in die Bleikammern geleitet und dadurch zwar H_2SO_4 gewonnen, aber den ganzen Prozeſs der H_2SO_4-Fabrikation irrationell gemacht wegen der groſsen Mengen Stickstoff, die dadurch in die Kammern eingeführt werden. Etwas besser ist es, die eventuell mit Salpetersäuredämpfen gemischten Gase im Glover mit nitroser Säure zu behandeln und dann direkt nach Abkühlung in Röhren im GAY-LUSSAC zu denitrieren; aber dabei entsteht eine sehr verdünnte H_2SO_4, die nur unter besonderen Umständen zweckmäſsige Verwendung finden kann.

Der Vf. schlägt vor, die Abgase durch gedämpften Kalk zu leiten; dabei bildet sich ein Gemenge von Calciumsulfit u. Schwefel, dessen Zusammensetzung so reguliert werden kann, daſs daraus leicht und ohne Verlust *Natriumthiosulfat* herzustellen ist. Ein Übelstand dabei ist, daſs ungelöschter Kalk nur unvollständig absorbiert, daſs aber gelöschter Kalk durch die Absorption des in den Abgasen enthaltenen Wasserdampfes zu feucht wird. In diesem Falle entsteht viel *Trithionat*, dessen Ggw. die Ausbeute an Thiosulfat verringert und kein reines Prod. zu gewinnen gestattet. Am besten wird es sein, dem Kalkhydrat ca. 25% ungelöschten Kalk beizumengen, wodurch W. gebunden wird, indem das Calciumsulfit bei der Bildung der Verbindung $CaSO_3 + H_2O$ W. aufnimmt, ohne daſs die Absorption der Gase verhindert wird. Damit die M. Sulfit und S genau in dem zur Darstellung von Thiosulfat nötigen Verhältnis enthält, führt man einen Teil der Abgase erst durch die Feuerung und dann zur Hauptmenge zurück und vermindert dadurch das Verhältnis des H_2S zur SO_2. Die Überführung des schwefelhaltigen Calciumsulfits in Thiosulfat gelingt nicht durch Kochen mit Natriumsulfat, wohl aber durch Kochen mit Rohsoda, die mit

CO_2 gesättigt sein muſs, damit nicht Polysulfide entstehen. Beim Eindampfen der Thiosulfatlsg. krystallisiert zuerst das Natriumsulfat aus, welches infolge weitergehender Oxydation des H_2S in der Feuerung in die Lsg. gelangt. Dieses kann abgeschöpft werden, und beim weiteren Eindampfen wird das Thiosulfat in farblosen Krystallen erhalten. Der Vf. hofft, daſs die Massenproduktion von Thiosulfat auch zu einer gröſseren Benutzung desselben Veranlassung geben wird. (JSI. 12. 319—24. Liverpool-Section. [5/4.*].) Bodländer.

H. P. Fassbender, *Destillationsapparate, Dampfmaschinen und Dampfverbrauch der Ammoniaksodafabrikation.* (Forts. zu S. 867.) Es wird der Dampfverbrauch für die Kohlensäurekompression, für die Destillationsvakuumpumpe, die Betriebsmaschine, die Wasserpumpe, die Aufzüge u. Gebläse, sowie für die Kondensation in den Dampfröhren und für das übergekochte Kesselwasser berechnet sowohl für den Fall, daſs die Destillation im Vakuum, als wenn sie unter gewöhnlichem Druck erfolgt. (ZAng. 1893. 256—64. 1/5.) Bodländer.

Ernest A. Smith, *Die Gegenwart und die Bestimmung von Gold und Silber in Antimon und Wismut.* Wenn man in gröſseren Mengen *Antimon* die Edelmetalle durch Abtreiben mit Blei *auf trockenem Wege* bestimmen will, braucht man sehr grofse Mengen Blei. Besser ist es, wenn man nach dem Vorschlage von Bertrand die oxydierende Einw. von Bleiglätte auf Antimon benutzt und von ersterer 3 Teile mit 5 Teilen des feingepulverten Antimons bei bedecktem Tiegel schmilzt. Die Schlacke ist meist frei von Edelmetallen, der Regulus wird abgetrieben. Wenn viel Edelmetalle zugegen sind, wird die Schlacke gepulvert und mit 5 Teilen Glätte und 0,2 Teilen Holzkohle nochmals geschmolzen, wobei der Rest von Gold und Silber in den Regulus übergeht. Noch bessere Resultate werden erhalten, wenn man die Oxydation des Antimons auſser durch Glätte auch durch Salpeter bewirkt, indem man 5 Teile Antimon mit 10 Teilen Glätte, 2 Teilen Kaliumnitrat und 2 Teilen Natriumcarbonat schmilzt. Gröſsere Mengen von Gold u. Silber wurden in Antimon von portugiesischer Herkunft gefunden. — Die Bestimmung der Edelmetalle im *Wismut* geschah durch einfaches Abtreiben desselben ohne Bleizusatz. Das Wismut ist fast immer silberreich; namentlich wurden viel Silber und Gold in australischem Wismut gefunden. Um aus den Kapellen das Wismut wiederzugewinnen, schmilzt man 10 Teile des Pulvers mit 8 Teilen Flufsspat, 4 Teilen Natriumcarbonat, 2 Teilen Borax u. $^1/_2$ Teil Holzkohle. (JSI. 12. 316—19. London Section. [10/4.*].) Bodl.

Knut Styffe, *Über Aluminiumlegierungen.* Der Vf. bespricht die in den Handel gebrachten Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Titan, Silber, Kobalt u. a. und deren mechanische Eigenschaften. Die brauchbaren Aluminiumlegierungen enthalten entweder über 90 oder unter 10% Aluminium; die Legierungen mit 10 bis 90% sind meist zu spröde. (JA. 1892. 383; BHZ. 52. 147—49. 5/5.) Bodl.

Wedding, *Eisennickellegierungen.* Die in dem vorliegenden Auszug mitgeteilten Versuche beziehen sich auf das Umschmelzen verschiedener, ziemlich reiner Nickelsorten mit 98% Ni, 1,2% Co und 0,2—0,3% Fe. Das Umschmelzen erfolgte in Graphittiegeln, die mit einer fest angebrannten dünnen Chamotteschicht ausgekleidet waren. Damit das Nickel nicht porös, ungleichmäſsig im Bruche und unschmiedbar wird, muſs man kurz vor dem Gieſsen 0,14% Magnesium zusetzen; dasselbe geht nicht immer ganz in die Schlacke über. Das Nickel wird beim Schmieden rissig, u. dies kann nur vermieden werden, wenn man das Metall durch Reduktion von Nickeloxyd mit Mehl unter Manganzusatz herstellt. (VGw. 1892. 52; BHZ. 52. 149 bis 150. 5/5.) Bodländer.

Reinigen *und Polieren von Aluminium.* Entfettet werden die Aluminiumteile durch Eintauchen in Bzn. Um das Metall weifs zu machen, wird das Metall zuerst

in eine Lsg. von Ätzkali getaucht, dann wird das Metall in eine Mischung von konz. Salpetersäure, $^2/_3$ Tln. und $^1/_3$ Tl. W. gelegt, dann in konz. Salpetersäure, zuletzt in eine Mischung von Essig und W. zu gleichen Teilen. Dann wird mit W. abgespült und mit Sägespänen getrocknet; glänzend wird das Metall gemacht, indem man eine feine Polierkomposition oder Rouge nimmt, und das Metall mit einem Schaffell oder Gemshaut poliert. Soll das Aluminium für feinere Arbeiten geglänzt werden, so macht man eine Mischung aus gleichen Teilen Olivenöl und 50% A., welche man durch Schütteln emulsioniert. Der glänzende Polierstein wird hierein getaucht und das Metall ohne Anwendung starken Druckes glänzend gemacht. Um das Aluminium so leicht wie Kupfer bearbeiten zu können, wird es mit einer Mischung aus 4 Tln. Terpentinöl und 1 Tl. Stearinsäure behandelt. Für das Polieren mit der Hand nimmt man entweder Petroleum oder eine Mischung aus 30 g Borax in 1 l h. W., dem etwas Ammoniak zugesetzt wurde. Wird auf der Drehbank poliert, so benutzt man ein mit Petroleum angefeuchtetes Stück Baumwollenflanell. Ein feiner Effekt wird erzielt, wenn man Aluminium mit Bimsstein und W. poliert. (BIGw. **25**. 200. Ref. BUCHNER.) ARENDT.

Richard Möhlau, *Über das Färben von Quarzsand mit Azofarbstoffen.* Für bautechnische Verss. liefs sich Quarzsand durch Behandlung mit alkal. Lsg. von β-Naphtol und darauf mit Diazobenzolchlorid rötlich orange färben. (ZAng. 1893. 255. 1/5. Dresden.) BODLÄNDER.

Karl Jehn, *Geseker Wasserkalk.* Die Zus. eines aus dem Geseker Plänerkalkstein dargestellten Wasserkalkes war folgende: CaO 69,10%, MgO 0,75%, $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ 5,56%, SiO_2 24,50%. Vf. bezeichnet ihn als guten hydraulischen Kalk. Die Hydraulizität verdankt der Kalk neben der SiO_2 seinem Gehalte an Al_2O_3. Beim Brennprozefs entstehen Calciumaluminat u. -silikat, die die Fähigkeit besitzen, bei der Mörtelbereitung unter Aufnahme von W. eine Doppelverb. zu bilden und allmählich zu einer steinharten M. zu erstarren. Die kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien (Berlin) hat den Wasserkalk des Geseker Werkes („Westfalia") auf seine physikal. Eigenschaften geprüft. Der Löschprozefs war nach 3 Min. beendet u. beanspruchte 33,5% W. Die Ablöschung des Kalkes in Teigform erfordert 125% W. Die Zugfestigkeit der Mischung von 1 : 2 betrug nach 60 Tagen 6,35, nach 90 Tagen 8,70 kg pro Quadratzentimeter, die Druckfestigkeit 30,4, bezw. 44,9 qcm bei den unter W. erhärteten Proben; bei den an der Luft erhärteten Proben wurden festgestellt: Zugfestigkeit pro Quadratzentimeter nach 60 Tagen 5,85, nach 90 Tagen 5,95 kg; Druckfestigkeit nach 60 Tagen 23,8, nach 90 Tagen 29,8 kg. Amtlich verlangt man für Ziegelmauerwerk in Kalkmörtel 7 kg, in Cementmörtel 12 kg, für bestes Klinkermauerwerk in letzterem 14—20 kg pro Quadratzentimeter Druckfestigkeit. (ApZ. **8**. 190.) PROSKAUER.

W. Seifert, *Über schweflige Säure, zusammengesetzte Äther (Ester) u. Glycerin im Weine.* Aus seinen Unterss. über die schweflige Säure im Wein und deren Bestimmung hatte M. RIPPER (S. 280) folgende wichtige Schlufsfolgerungen gezogen: 1. In geschwefelten Weinen ist SO_2 teils als freie, teils als aldehydschweflige Säure enthalten. — 2. Beide Arten der SO_2 lassen sich durch J direkt im Weine titrieren. — 3. Im Weine sind keine flüchtigen, durch J oxydable Bestandteile enthalten. Vf. prüfte zunächst die Zuverlässigkeit der von RIPPER empfohlenen Methode zur SO_2-Bestimmung und ermittelte, dafs dieses Verf. Resultate giebt, die mit denjenigen nach dem Verf. von HAAS befriedigend übereinstimmen. Fernerhin ergab sich, dafs geschwefelte Weine aufser freier SO_2 noch SO_2 in Verb. mit Aldehyd enthalten, und dafs die aldehydschweflige Säure beim Destillieren mit Wasserdämpfen zers. wird. In völliger Übereinstimmung mit RIPPER ergab sich, dafs sich Aldehyd und SO_2 sowohl in konz., wie auch in stark verd. Lsg. zu aldehydschwefliger Säure vereinigen.

Die Vereinigung ging auch rasch von statten in saurer, alkoh. Lsg.; also unter ähnlichen Bedingungen wie im Weine. Nebenher konnte deutlich die Oxydation eines Teiles der SO_2 beobachtet werden, und zwar wurde beobachtet, daſs im Weine beide Formen der SO_2 viel langsamer oxydiert werden, als in reinen Lsgg. Bei mehrtägigem Stehen des geschwefelten Weines, wobei derselbe täglich eine Zeit lang dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt worden war, verlor der Wein seine gesamte freie SO_2 und einen groſsen Teil der Gesamt-SO_2, während beim Stehen im Dunkeln die Gesamt-SO_2 stationär blieb, wenn die Flasche vollgefüllt blieb. Nach seinen Vers. bezweifelt Vf. die Existenz der aldehydschwefligen Säure nicht und bestätigt vollkommen die RIPPER'schen Angaben über das Vorkommen und Verhalten derselben im geschwefelten Weine.

Im zweiten Teile seiner kritischen Studie behandelt Vf. die von SCHMITT und RIPPER aufgestellte These: Die aldehydschweflige Säure ist vollkommen unschädlich. Zunächst stellte Vf. fest, daſs wss. Lsg. von aldehydschwefliger Säure (mit 0,2% SO_2) sich erst bei 85°, saure alkoh. Lsg. (mit 0,027% SO_2) sich bei 72° zu zers. beginnt, also weit über Bluttemperatur. Die Unschädlichkeit der aldehydschwefligen Säure ist nach Ansicht Vfs. jedoch so lange nicht erwiesen, als eingehende physiolog. Vers. noch nicht angestellt worden sind. Vorläufig kann daher nur der Gesamtgehalt an SO_2 bei der Beurteilung in Betracht gezogen werden. — B. HAAS hatte schon früher gezeigt, daſs bei geringer Intensität der Gärung des Mostes SO_2 auch durch Reduktion der Sulfate in den Wein gelangen kann. In elf ungeschwefelten Weinen konnte Vf. SO_2 nachweisen. Es scheint, daſs der Bakteriengehalt der Hefe diese Reduktion der Sulfate hervorruft, da ein mit sterilisierter Kultur von Saccharomyces appiculatus versetzter Wein aus Vialla-Most nur langsam in Gärung kam und keine SO_2 aufwies. In drei ungeschwefelten Weinen aus amerikanischen Traubensorten fand sich: 0,0068—0,0096—0,0089 g SO_2 im Liter. (Forts. folgt.) (ZNH. **7**. 125—31 Klosterneuburg. Chem.-physiol. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

L. Roos, *Die Mannitgärung der Weine.* CARLES hat vor einigen Jahren in Weinen beträchtliche Mengen von Mannit gefunden u. angenommen, daſs diese Verb. in den Wein dadurch gelangt sei, daſs man anstatt Trauben das Prod. der Gärung von Feigen angewandt habe. Verfasser kommt zu anderer Ansicht. Gewisse mannithaltige Weine sind nämlich sehr reich an Mikroorganismen der verschiedensten Art. Durch Verss. konnte man feststellen, daſs gewisse Spezies der letzteren Zucker in Mannit umzuwandeln vermögen. Besonders werden Weine, welche aus Algier kommen, wegen der daselbst innegehaltenen Bedingungen bei der Gärung mannithaltig. Will man die Mannitgärung hintenanhalten, so wird es nur notwendig werden, die alkoh. Gärung ohne Unterbrechung fortdauern zu lassen, da bei Ggw. aktiver Saccharomyceten die Mannitfermente nicht zur Wirkung gelangen können. (JPCh. [5.] **27**. 405—9. 15/4.) PROSKAUER.

Graue Holzbeize. Die beliebte graue Holzbeize, die besonders auf Ahornholz von schönem Effekt ist, stellt man nach STOCKMEIER wie folgt dar. Man bestreicht das Holz mit einer warmen 1%ig. Gallussäurelsg. und läſst nach dem Trocknen einen Anstrich mit einer 2%ig. Eisenvitriollsg. folgen. Die erzielte graue Färbung hält sich am Lichte unverändert. Auch eine Lsg. von wasserlöslichem Nigrosin (7 g im Liter) erteilt dem Holze eine schöne silbergraue Färbung von groſser Haltbarkeit. (BIGw. **25**. 212. Ref. BUCHNER.) ARENDT.

L. Liechte u. J. J. Hummel, *Über das Beizen der Wolle mit Chrom. Teil II.* In Fortführung der früheren Mitteilung (S. 907) berichten die Vff. über die Vers., betreffend das Beizen der Wolle mit Kaliumdichromat und Oxalsäure, sowie mit Kaliumdichromat und Weinsäure u. über das Überchromen. Zu endgültigen Resultaten über die chemischen Vorgänge beim Beizen von Wolle sind die Vff. noch nicht

gelangt; sie sind aber der Meinung, dafs jede Farbe eine chemische Verb. zwischen Beizmitteln und Farbstoffen vorstellt, u. sie schlagen vor, bei Verss. über das Beizen und Färben möglichst stöchiometrische Verhältnisse zwischen Farbstoff und Beizmittel inne zu halten. (JSI. **12**. 332—39. Yorkshire. Section. [27/3.].) BODLÄNDER.

S. J. Pentecost, *Einige Notizen über das Bleichen von Seide.* Nach einleitenden Notizen über die Struktur der verschiedenen Seidensorten u. ihre mechanische Vorbereitung, sowie über das Waschen derselben bespricht der Vf. eingehend die verschiedenen Bleichmethoden. Beim Bleichen mit Säuren verwendet man Königswasser oder nitrose Schwefelsäure. Beim Bleichen durch Reduktionsmittel wird die Seide entweder in die Dämpfe von brennendem Schwefel gehängt oder mit Natriumhydrosulfit behandelt. Die durch reduzierende Mittel erreichte Wirkung geht häufig an der Luft wieder verloren. Weit nachhaltiger wirken Oxydationsmittel. Das früher meist angewandte Permanganat ist jetzt fast vollständig durch *Wasserstoffsuperoxyd* verdrängt; dessen Darstellung u. die Methoden zur schnellen Bestimmung der Stärke desselben werden besprochen. Die Einw. des Wasserstoffsuperoxydes erfolgt im ammoniakalischen Bade entweder in der Kälte oder in der Wärme. Das Ammoniak kann auch durch Borax, Magnesia u. am vorteilhaftesten durch Natronwasserglas ersetzt werden. In jüngster Zeit wird *Natriumhyperoxyd*, Na_2O_2, als Ersatz des Wasserstoffsuperoxydes zu einem mäfsigen Preise in den Handel gebracht. Bei Anwendung derselben ist zu beachten, dafs es trocken aufbewahrt und vor Berührung mit brennbaren Substanzen geschützt werden mufs. Zu seiner Zers. wird es unter Vermeidung von Erhitzung in verd. Schwefelsäure gel. oder mit Magnesiumsulfat behandelt, wobei die Rk. verläuft:

$$MgSO_4 + Na_2O_2 = Na_2SO_4 + MgO + O.$$

Besondere Versuche hat der Vf. mit dem Bleichen von Tussurseide angestellt, welche aus den Cocons eines nicht gezüchteten Seidenspinners gewonnen wird. Diese Seide enthält 22% Seidengummi (Sericin) u. eine wachsartige Substanz, sowie 1% Kalk- und Magnesiasalze. Es werden besondere Vorschriften für deren Waschen und Bleichen mitgeteilt. (JSI. **12**. 327—32. Nottingham. Section. [29/3.*].) BODL.

Das Färben *von Celluloidgegenständen* kann nach der Gummi-Ztg. auf nachstehende Weise, ganz ähnlich wie das Färben des Elfenbeins, bewirkt werden. *Schwarz.* Man taucht den Gegenstand zuerst in schwache Lauge, dann in eine schwache salpetersaure Silberlsg. und läfst dann am Lichte trocknen. — *Blau.* Man benutzt hierzu eine mit Pottasche fast neutralisierte Indigolsg.; auch Berlinerblaulsg. der auch Eisenchloridlsg. einerseits, Ferrocyankalium andererseits können dazu benutzt werden. — *Grün.* Der Gegenstand kommt in eine Lsg. von Grünspan. — *Gelb.* Die Celluloidgegenstände kommen zuerst in eine Lsg. von salpetersaurem Blei, dann in eine Lsg. von gelbem chromsauren Kali. — *Braun.* Hierzu dient eine mit Soda alkal. gemachte Kaliumpermanganatlsg. — *Rot.* Die Gegenstände kommen zuerst in ein schwach mit Salpetersäure angesäuertes W., dann in eine ammoniakal. Carminlsg. — *Purpur.* Die Gegenstände werden zuerst in eine verd. Chlorgoldlsg. gelegt, dann dem Lichte ausgesetzt. (BIGew. **25**. 212. Ref. BUCHNER.) ARENDT.

Stockmeier, *Mastixpolitur.* Der gewöhnlichen Tischlerpolitur werden zweckmäfsig geringere Mengen Mastix zugesetzt. Eine Mischung von 250 g Schellack, 5 g Mastix, 1000 g A. erwies sich als zweckdienlich. Dabei wird besonders bemerkt, dafs zu Polituren nur vollständig geklärte Lsgg. verwendet werden sollen, und es hat sich gezeigt, dafs die obige Lsgg. leicht wasserklar erhalten wird, wenn man sie mit $^1/_{10}$ Volum PAe. durchschüttelt. (BIGw. **25**. 212. Ref. BUCHNER.) ARENDT.

Färbung *der Seife mittels künstlicher Farben.* Für die Färbung der Seife sind nicht alle Teerfarben anwendbar. Nach der Drog.-Ztg. eignen sich dazu die basischen

Anilinfarbstoffe, wozu die eigentlichen Anilinfarben, die Chinoline, Aridine, Induline, die Azoderivate und die Triphenylmethanderivate gehören, gar nicht zu oben genanntem Zweck. Dagegen eignen sich alle sauren Farbstoffe, zu denen die Nitro- und Tetranitrofarbstoffe, die Derivate des Nitrophenols und der Amine, die Phtaleïne und deren Derivate, die sulfonierten Aniline gehören, zum Färben der Seife. Ausgenommen von dieser Verwendung sind die Phtaleïne, wie Eosin, Erythrosin. Den Vorzug verdienen die Nitrofarben, wie Pikrinsäure, Citronin, Kresolgelb, Naphtolgelb, Säuregelb, Goldgelb etc., die Diazo- und Tetrazoverbb. und die sulfonierten Aniline. Die Tetrazofarben sind substantive Farbstoffe und sind die empfehlenswertesten, da sie die Seife am besten färben. (BIGw. **25**. 212. Ref. BUCHNER. ARENDT.

Litteratur.

Schluttig, Osw., u. Neumann, Dr. G. S., Die Eisengallustinten. Grundlagen zu ihrer Beurteilung. Im Auftrage der Firma Aug. Leonhardi in Dresden, chemische Fabriken für Tinten, bearbeitet von deren Chemikern. Mit 2 Holzschnitten, einer schwarzen und zwei farbigen Tafeln. 8°. VI. und 98 S. Dresden 1890. v. ZAHN und JAENSCH.

Die Schrift hat keineswegs, wie wohl ihr Titel vermuten lassen könnte, den Zweck, für die Fabrikate der Dresdener Firma Reklame zu machen, sondern sie besitzt einen selbständigen wissenschaftlichen und technischen Wert. Es werden wertvolle Unterss. mitgeteilt über die Natur der Tinten, die Geschichte der Tintenfabrikation, die für die Gallussäure und das Tannin charakteristische tinktogene Atomgruppierung, das richtige Verhältnis zwischen Gallussubstanz u. Eisenvitriol etc. sowie namentlich über die zweckmäfsigsten Untersuchungsmethoden auf Haltbarkeit, Leichtflüssigkeit etc. Die „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung" erfahren eine anscheinend vollberechtigte Kritik, u. eigene Vorschläge zur Feststellung von Normen werden begründet. Dieselben sind zum Teil so einfach, dafs auch der Laie sich einen vorläufigen Überblick über die Qualität der Tinte leicht verschaffen kann. Namentlich aber kann dem öffentlichen Analytiker, sowie dem Farbenchemiker die Schrift warm empfohlen werden. —g—

Reichenhaller, Dr. K., und **Stiasny, Ferd.**, Techn. Chemiker und Brennereitechniker, Die Spiritus-, Preſshefen- und Essigfabrikation. Mit besonderer Berücksichtigung auf die Spiritussteuerkontrolle. Für Spiritusfabrikanten, Brennereitechniker, Finanzwachbeamte und Finanzorgane. Mit 53 in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8°. II. und 168 S. Wien 1890. In Kommission der Buch-, Kunst- und Musikalien-Handlung des WILH. ARMING. Die Beschreibung der Vorgänge bei der Spiritusgewinnung ist anschaulich und durch zahlreiche Abbildungen erläutert. Die auf die steueramtliche Kontrolle bezüglichen Daten haben nur auf die österreichische Steuergesetzgebung Bezug. Das erste Kapitel: „Über die Chemie im allgemeinen", welches auf 6 Seiten einschl. 1½ Seiten Atomgewichtstabellen von der Definition der Aufgabe der Chemie über die Atomtheorie bis zur Zus. der Proteïnstoffe gelangt, wird hoffentlich von niemandem dazu mifsbraucht werden, daraus die Anfangsgründe der Chemie zu erlernen. Die durchaus überflüssige Atomgewichtstabelle mufste, wenn sie einmal mitgeteilt werden sollte, besser durchgesehen werden. —g—

Hansen, Dr. Emil Chr., Mitglied der Königl. Dänischen Akademie der Wissenschaften. Vorstand des physiologischen Laboratoriums Carlsberg. Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie. I. Heft. Zweite, vermehrte und neubearbeitete Auflage, mit 14 Abbildungen. München u. Leipzig 1890. R. OLDENBOURG.

Der berühmte dänische Forscher giebt fortlaufenden Bericht über seine Studien in zwei Reihen von Veröffentlichungen. Die Abhandlungen von vorwiegend theoretischem Interesse werden unter dem Titel: „Untersuchungen über die Physiologie und Morphologie der Alkoholgärungspilze", veröffentlicht, die mehr für die Praxis wichtigen

Arbeiten in der vorliegenden Reihe. In klarer Weise werden die Leistungen des Vfs. auf dem Gebiet der Hefekultur zusammengefafst und von denen PASTEUR's abgegrenzt. Die vom Vf. zuerst betonte Wichtigkeit der Hefereinzucht aus einer einzigen Zelle, welche schon fast allgemein anerkannt ist, wird gegen die Einwände der PASTEUR'schen Schule ruhig und sachlich verteidigt. Die fabrikmäfsige Darst. reingezüchteter Hefe wird eingehend beschrieben und Beobachtungen über Brennereihefearten, sowie über die praktische Unters. der Haltbarkeit des Bieres in den Lagerfässern werden mitgeteilt. Trotzdem die praktischen Fragen in dem Buche in erster Linie berücksichtigt sind, wird dasselbe auch dem, der sich nur theoretisch für die Fragen der Gärungsphysiologie interessiert, reiche Belehrung geben. —g—

Koch, Dr. Alfred, Privatdozent der Botanik an der Universität Göttingen. Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den Gärungsorganismen. Erster Jahrgang 1890. 8° VIII und 180 Seiten. Braunschweig 1891. HARALD BRUHN.

Bei der immer wachsenden Bedeutung, die das Studium der Mikroorganismen und der von ihnen bewirkten chemischen Umsetzungen für Botanik, Landwirtschaft, Chemie und Medizin, für Wissenschaft und Praxis erlangt hat, mufs das Erscheinen des vorliegenden Jahresberichtes freudig begrüfst werden. Derselbe giebt eine Zusammenstellung der Lehrbücher, sowie der Litteratur über Arbeitsverfahren, Morphologie der Bakterien und Hefen, deren allgemeine Physiologie, über Alkohol-, Milchsäure-, Käse-, Harnsäure-, Cellulose-, Essig-, Brotgärung etc., sowie über Nitrifikation und Wuzelknöllchen der Leguminosen. Es folgt ein besonderer Abschnitt über die von niederen Organismen produzierten Fermente oder Enzyme, sowie über leuchtende Bakterien. Der Bericht soll zur Ergänzung des BAUMGARTEN'schen Jahresberichtes dienen. In den einzelnen Abschnitten fogt nach einer erschöpfenden, alphabetarisch geordneten Zusammenstellung der Litteratur eine nach Materien geordnete Besprechung der einzelnen Arbeiten, die geeignet ist, auch dem Nichtspezialisten raschen Einblick in die Fortschritte dieser wichtigen Disziplin zu gewähren. Wie schon das Inhaltsverzeichnis ergiebt, bietet sich in der hier zusammengestellten Litteratur namentlich auch für den Chemiker reiche Anregung. —g—

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Erzeugung bordeauxroter Primulinazofarbstoffe auf der Faser.* Wenn man die Diazoverbb., welche man auf bekannte Weise mittels Primulin, Polychromin, Thiochromogen oder analogen Farbstoffsulfosäuren aus geschwefeltem p-Toluidin auf der Faser erzeugt hat, mit Methyl-, Äthyl- oder Benzyl-β-naphtylamin kuppelt, so erhält man ein schönes klares Bordeaux-, welches der Wäsche und Seife vollkommen widersteht. Von den vielen bisher versuchten analogen Kombinationen von Azofarbstoffen dieser Gruppe hatte sich bisher nur der mit β-Naphtol auf der Faser erzeugte Farbstoff als sehr widerstandsfähig und brauchbar erwiesen. (Pbl. **14.** 279. DRP. 66873. 8/4. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe.* Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 61 919 erhält man durch Einw. von Ammoniak auf die Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux und seiner Analogen blaue Beizenfarbstoffe. Ein anderer Repräsentant dieser Farbstoffreihe ist ferner das Einwirkungsprod. von Ammoniak auf den Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons des Patentes Nr. 64 418. Dieser Farbstoff löst sich in Alkali mit violettblauer Farbe, in A. blaurot, in konz. Schwefelsäure violett. Thonerdebeizen werden violett, Chrombeizen rein blau angefärbt. (Pbl. **14.** 1. DRP. 66 917. 13/11. 91. — II. Zus.-Pat. zu 61 919. 26/7. 90.; C. **92.** II. 192 und I. Zus.-Pat. zu 65 650; C. **93.** 871.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Dinitrodiphenylmethan und seinen Homologen.* Während sich Nitrokohlenwasserstoffe im allgemeinen nicht mit Aldehyden vereinigen, reagiert Formaldehyd leicht mit den Nitroderivaten der aromatischen Reihe, wenn man ein Gemisch der betreffenden

Körper in 3—5 Tln. konz. Schwefelsäure l. und 24—36 Stdn. auf 40—50° erwärmt. Auf diese Weise wurden bis jetzt unter Anwendung von Nitrobenzol, o- u. p-Nitrotoluol das Dinitrodiphenylmethan vom F. 174° erhalten, sowie zwei Dinitroditolylmethane, welche die FF. 170° und 153° besitzen. Die Nitrokörper sollen in Form ihrer Nitroamine zur Darst. von Azofarbstoffen Verwendung finden. (Pbl. 14. 306. DRP. 67 001. 6/3. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Oxydationsprodukten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben.* Durch gemäfsigte Oxydation von Flavo- und Anthrapurpurin entstehen Oxyflavo-, bezw. Oxyanthrapurpurin, welche sich nach dem Verf. des Hauptpatentes ebenfalls in Farbstoffe aus der Gruppe des „Alizarinbordeaux" überführen lassen. In der gleichen Weise läfst sich auch aus dem nichtfärbenden Anthrarufin, welches seiner Konstitution nach ein Di-o-oxyanthrachinon ist, ein färbendes Oxyanthrachinon darstellen. Das Oxyflavopurpurinbordeaux l. sich in Eg. mit orangegelber Farbe u. grüner Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe u. grüner Fluoreszenz; die Lsg. in Ammoniak ist kirschrot, in Natronlauge violettrot. Thonerdebeizen färbt es blaurot, Chrombeizen violett. Die Färbungen des Oxyanthrapurpurinbordeaux sind im allgemeinen blauer; ähnlich verhält sich das Anthrarufinbordeaux. (Pbl. **14**. 326. DRP. 67 061. 8/11. 90. — IV. Zus.-Pat. zu 60 855. 8/5. 90.; C. **92**. I. 510 u. III. Zus.-Pat. zu 63 693; C. **92**. II. 1056.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Oxydationsprodukten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben.* Nach der in der Patentschrift Nr. 63 693 aufgestellten allgemeinen Regel, wonach diejenigen Oxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer der Carbonylgruppen des Anthrachinons enthalten, durch Oxydation mit Schwefelsäureanhydrid in Farbstoffe der Alizarinbordeauxgruppe übergeführt werden können, läfst sich auch aus dem nichtfärbenden Erythrooxyanthrachinon nach dem Verf. des Hauptpatentes ein beizenfärbender Alizarinfarbstoff darstellen. In gleicher Weise verhält sich das Oxychrysazin. Die Lsgg. dieser Alizarinbordeaux in konz. Schwefelsäure sind blaurot, bezw. violett; die Färbungen auf Thonerdebeizen violett und bordeaux, auf Chrombeize violettblau und violett. (Pbl. **14**. 326. DRP. 67 061. 11/3. 91. — V. Zus.-Pat. zu 60 855. 8/5. 90.; C. **92**. I. 510 und IV. Zus.-Pat. zu 67 061 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane.* Kocht man Tetramethyl-(äthyl)-diamidobenzhydrol längere Zeit mit der etwa 10-fachen Menge 30%ig. Disulfitlsg., so erfolgt unter allmählicher vollständiger Lsg. des Hydrols die Bildung des Natronsalzes der Tetramethyl-(äthyl)-diamidodiphenylmethansulfosäure. Aus demselben erhält man auf Zusatz von Mineralsäure die freie Sulfosäure als sandiges Krystallpulver, das in W. fast unl. ist. Dieselbe ist selbst beim Kochen mit verd. Mineralsäuren vollkommen beständig. Konz. Schwefelsäure zerlegt die Verb. in Hydrol u. schweflige Säure. Das Prod. soll zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen Verwendung finden. (Pbl. **14**. 404. DRP. 67 434. 22/1. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von m-Amidobenzaldehyd in wässeriger saurer Lösung.* m-Nitrobenzaldehyd läfst sich in der Form seiner Disulfitverb. durch Behandeln mit Eisenvitriol u. Schlämmkreide quantitativ zu m-Amidobenzaldehyd reduzieren. Die Reaktionsflüssigkeit wird in der in der Patentschrift Nr. 62 950 angegebenen Weise weiter verarbeitet und liefert dann beim Übersättigen mit Alkali den als Anhydro-m-amidobenzaldehyd bezeichneten Körper. (Pbl. **14**. 168. DRP. 66 241. 5/2. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe mit einem α-Naphtylaminrest in Mittelstellung aus Dioxynaphtalindisulfosäure.* Violett bis blauschwarz färbende Azofarbstoffe für Wolle bilden sich, wenn man die Disazoverbb., welche durch Paarung von Diazosulfosäuren mit α-Naphtylamin und nachfolgender Diazotierung entstehen, auf diejenige Dioxynaphtalindisulfosäure einwirken läfst, welche durch Verschmelzen der β-Naphtolmonotrisulfosäure des Patentes Nr. 22 038 mit Alkali erhalten wird. Die Kombination mit α-Naphtylamin findet in salzsaurer, die zweite mit der Dioxynaphtalindisulfo-

iure in essigsaurer oder alkal. Lsg. statt. Die Nuancen der zahlreichen auf diese Weise dargestellten Farbstoffe bewegen sich zwischen Rotviolett und rein Blau. (Pbl. **14**. 168. DRP. 66 371. 21/5. 89.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.* Zu den Basen, welche durch Sulfurieren in echte Säurefarbstoffe übergeführt werden, zählen auch die in der Patentschrift Nr. 63 026 beschriebenen Dinitromonophenyl-m-amidotetralkyldiamidotriphenylcarbinole. Die Überführung derselben in Säurefarbstoffe geschieht ganz nach dem im Hauptpatent Nr. 48 523 beschriebenen Verf., indem die Leukobase nach I sulfuriert u. die Leukosulfosäure nach II oxydiert wird, oder durch Sulfurieren des entsprechenden Carbinols nach III.

Die Farbstoffe l. sich in W. leicht mit grüner Farbe und färben die tierische Faser in saurem Bade grün; durch Kochsalz werden sie aus der wss. Lsg. abgeschieden. (Pbl. **14**. 263. DRP. 66 791. 29/4. 92. — III. Zus.-Pat. zu 48 523. 13/10. 3.; C. **90**. I. 416.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung des α-Nitroalizarins.* Das Verf. besteht in der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf benzoyliertes Alizarin, wie es durch 1-stünd. Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Alizarin und Benzoylchlorid auf 180° erhalten wird. 6 Tle. dieses Prod. werden unter Eiskühlung in ein Gemisch von 11 Tln. Salpetersäure von 43° B. und 16 Tln. konz. Schwefelsäure eingerührt u. schliefslich auf Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Benzoyl-α-nitroalizarin besitzt eine hellgelbe Farbe und krystallisiert aus Eg. in feinen, glänzenden Nadeln, die sich in A. nur schwierig l. Beim Auflösen in Sodalsg. tritt sofort Verseifung ein; ebenso in konz. Schwefelsäure. Zur Isolierung der reinen Nitroverb. wird das Benzoyl-α-nitroalizarin in h. Natronlauge gel., mit Säure gefällt, filtriert und durch Waschen mit h. W. von Benzoësäure befreit.

Es wird zum Färben oder zur Weiterverarbeitung auf das wertvolle Alizarin-α-chinolin verwendet. (Pbl. **14**. 285. DRP. 66 811. 5/3. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von echtem Schwarz mit Alizarin auf Seide.* Das Verfahren besteht darin, dafs man Seide, welche mit Berlinerblau grundiert u. mit Katechu oder einem anderen Gerbstoff und Zinnsalz behandelt ist, mit Alizarin, bezw. Flavopurpurin oder Anthrapurpurin im Seifenbade überfärbt. Das erzielte Schwarz ist im Gegensatz zu dem bisher meist üblichen mit Blauholz hergestellten Schwarz widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien. (Pbl. **14**. 279. DRP. 66 862. 25/6. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Triphenyl-p-rosanilin.* Werden an Stelle des Anilins im Verfahren des Hauptpatents sekundäre Amine, wie Diphenylamin, Ditolylamin etc. mit Formaldehyd bei Gegenwart von Säure mit einem Oxydationsmittel erhitzt, so bilden sich Triphenylmethanfarbstoffe. Aus Ausgangsmaterial dient das zunächst entstehende Reaktionsprodukt aus Formaldehyd mit Diphenylamin, das Diphenyldiamidodiphenylmethan; 1 kg dieser Verb. werden mit 50 kg salzsaurem Diphenylamin, 20 kg Diphenylamin, 1 kg o-Nitrotoluol und 3 kg Eisenfeile drei Stunden auf 175° erhitzt. Die Schmelze wird mit Sprit heifs aufgenommen; beim Erkalten fällt das salzsaure Triphenyl-p-rosanilin in krystallinischen Massen aus. (Pbl. **14**. 326. DRP. 67 013. 18/3. 90. — Zus.-Pat. zu 61 146. 27/11. 89.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin.* Die vom $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin sich ableitenden Monoazofarbstoffe stellen äufserst wertvolle Wollfarbstoffe von gelbbrauner bis reinblauer Nüance dar. Man erhält dieselben durch Kombination der Diazoverbindung des Monoacet-$\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamins mit Naphtol, Naphtylamin u. deren Sulfo- und Carbonsäuren und darauf folgende Abspaltung der Acetylgruppe durch Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren. Beim Diazotieren des Acet-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylendiamins ist jede Erwärmung zu vermeiden, da sonst das Acetylderivat in beträchtlicher Menge verseift wird. Im übrigen ist das Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe das gewöhnliche. (Pbl. **14**. 404. DRP. 67 426. 28/6. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung des Alizarinchinolins.* α-Amidoalizarin läfst sich durch Erhitzen mit Glycerin u.

Schwefelsäure am besten unter Zusatz von Nitrobenzol oder α-Nitroalizarin in das entsprechende Alizarinchinolin überführen. Dasselbe liefert mit Chrombeizen auf Baumwolle und Wolle ein Grün. In Form seiner ll. Disulfitverb. eignet sich der Farbstoff auch zum Druck.

Zur Darst. werden z. B. 15 Tle. α-Amidoalizarin in 110 Tln. konz. Schwefelsäure gel. und 15 Tle. Glycerin mit 5 Tln. Nitrobenzol ca. 2 Stdn. auf 100—130° erhitzt. Nachdem hierauf die Masse in W. gegossen, wird aufgekocht und der unl. Farbstoff abfiltriert und mit verd. h. Natronlauge ausgewaschen. (Pbl. 14. 404. DRP. 67 470. 6/3. 92.)

Gutbier & Co., Leipzig-Lindenau, *Darstellung von Indigküpe.* Man setzt zu der Indigküpe 5% Kochsalz (Chlornatrium) oder eine dieser Menge chemisch äquivalente Menge von einem anderen ll. Salze der Alkalien oder alkal. Erden u. ergänzt diese Menge später nach dem Ausfärben derart, daſs das spezifische Gewicht der Küpe stets gleich bleibt. Der Zusatz der Salze soll die Aufnahme des Indigweiſses durch die Faser beschleunigen und ein tieferes Blau liefern. Als verwendbare Salze werden aufgeführt: Chlornatrium, schwefelsaures, unterschwefligsaures, schwefligsaures und essigsaures Natron, Chlorkalium, schwefelsaures Kali und schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium und Chlorcalcium, Carnallit und Kainit. (Pbl. 14. 278. DRP. 66 687. 23/1. 91.)

Ch. Heinzerling, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Benzol u. dessen Homologen aus den bei der Steinkohlen- und Brandschieferdestillation resultierenden Gasen.* Die genannten Gase werden komprimiert und in stark abgekühlte Lsgg. aus Kochsalz, Chlorcalcium oder ähnlichen Salzen geleitet, wobei sich das Benzol als schmalzartiger Körper auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Die sich wieder ausdehnenden Gase werden zur Kühlung der genannten Salzlsgg. und zur Arbeitsleistung bei der Kompression der Gase benutzt. Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, daſs man, ohne mit Salzlsgg. zu arbeiten, die komprimierten abgekühlten Gase sich ausdehnen läſst, wobei sich das Benzol ausscheidet, während durch diese Expansion neue Gasmengen abgekühlt werden. (Pbl. 14. 239. DRP. 66 644. 21/10. 91.)

R. B. Griffin, Revere, County of Suffolk, Mass. V. St. A., *Gewinnung von Wollfett aus den Abwässern der Wollwäschereien.* Die Abwässer konzentriert man nach diesem Verfahren durch Eindampfen, vermischt den Rückstand mit einem säurehaltigen, aufsaugend wirkenden Stoff, besonders saurem phosphorsauren Kalk, erhitzt das Gemenge, um das W. zu entfernen, und trennt endlich das Wollfett durch Pressen oder auf andere Weise, z. B. durch Extraktion, von den festen Stoffen. Die hierbei zurückbleibenden Rückstände dienen als Düngemittel, wobei sowohl der hinzugesetzte phosphorsaure Kalk, als auch das ursprünglich in den Abwässern enthaltene Kali u. Ammoniak zur Wirkung gelangen. (Pbl. 14. 327. DRP. 66 754. 3/5. 92.)

Hagemann, Dittler & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Zellstoff, bezw. Gespinnstfaser.* Eine reine und für die Papierfabrikation geeignete Pflanzenfaser wird durch Einw. von Ätzalkalilauge auf Pfahlrohr *(Arundo Donax)* bei gewöhnlicher Temperatur dadurch erhalten, daſs das zerkleinerte Pfahlrohr in eine verd. Ätzkalilauge gelegt und ausgelaugt wird. Sobald nach 4—6 Tagen die Inkrustationen zum groſsen Teil gelöst sind, wird die so aufgeschlossene Fasermasse, nachdem sie gewaschen, durch Quetschwalzen geführt u. gestampft ist, durch Waschen im Holländer von den noch nicht gelösten schwammigen Inkrustationen befreit, worauf um, um die Reinigung zu vollenden, der so erhaltene Stoff in bekannter Weise gebleicht und im Holländer gewaschen wird. (Pbl. 14. 253. DRP. 66 664. 13/8. 91.)

E. Pietzcker, Hamburg, *Darstellung von Harzölfirnis.* Durch Behandlung von Harzöl, in welchem ein Trockenmittel gelöst ist, mit einer starken Lsg. chlorsaurer, chlorigsauren, unterchlorigsauren oder chlorwasserstoffsauren Alkali- oder Erdalkalisalzes bei ca. 50° erhält man einen Harzölfirnis, welcher dadurch ausgezeichnet ist, daſs er bei Zimmertemperatur rasch trocknet und auch bei gesteigerter Temperatur nicht klebrig wird. Er eignet sich auch besonders zum Verrühren mit Bleiweiſs oder ähnlichen Metallfarben. (Pbl. 14. 404. DRP. 67 336. 26/1. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 13. Juni 1893.

REGISTER.

XIV. Jahrgang (IV. Folge. V. Jahrgang) Band I.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

bbott (S. W.), Fälschungen in d. Vereinigten Staaten 268. 622. 1009.
begg (R.), Diffusion in wss. Salzlsgg. 714.
bel (G.), Weinstatistik 677. — Kondensation zwischen Formaldehyd u. Naphtolen 308.
bel (J. J.) und Muirhead (A.), Vork. d. Carbamins. im Menschen- u. Hundeharn 261.
beles, Die alimentäre Oxalurie 60.
benius (P. W.), Piazinabkömmlinge 526.
benius (P. W.) u. Söderbaum (H. G.), Aromatische Tetraketone 304.
kroyd (W.), Ursprung der Farbe 379. 508. 715. 768.
lolphi (W.), Chebulins. 34.
lrian (C.), Stoffwechsel d. Hundes 793.
glot (E.), Best. v. Niederschlägen auf optischem Wege 579.
grestini (A.), Schwefelw. u. Schlamm des Valle del Gallo 70.
lrens (F. B.), Sparteïn 312.
gnan (A.), Einw. d. Temperatur auf das Rotationsvermögen d. Fll. 919.
ktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. von Amidonaphtolmonosulfoss. 285*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Dehydrothio-m-xylidinmonosulfos. 147*. — Färben von Baumwolle mit Nitrosonaphtolen und Dinitroresorcin 1031*. — Farbstoffe der Rosanilinreihe 1031*.
ktiengesellschaft für Asphaltierung und Dachbedeckung vorm. J. Jeserich, Anstrichmasse für Eisen 147*.
bu (A.) und Weyl (Th.), Das tuberkulöse Sputum 360.
Allen (A. H.), Maßanalytische Best. d. Alkaloide 137. — Alkaloid d. Thees 214.
Aller, Schnelle Probiermethoden 858.
Altmann (C.), Thermoregulator für Petroleumheizung 73. — Mikrogaslampen 289.
Alvisi (U.), Camphergruppe 425. — Einw. v. Phenylhydrazin auf Äthylenchlorhydrin 937.
Alzugaray (J. B.), Verbesserungen in basischem Ofenfutter 191*.
Ampola (G.), siehe: Oddo (G.).
Amthor (K.) und Zink (J.), Fälschung des Himbeersirups 1074.
Anderlini (F.), Einw. v. Diaminen auf Cantharidin 702. — Derivv. d. Cantharidins 702.
Anderlini (F.) und Borisi (E.), Kondensation d. Ameisen- und Bernsteinsäureäthers 12. 207.
Anderson (W.), siehe: David (E.).
André, siehe: Berthelot.
André (G. G.), siehe: Curtis (C. H.).
Angeli (A.), Einw. v. Salpeters. und salpetriger Säure auf org. Substanzen 27. — Umwandlnng v. Campher in Camphersäure 425. — Einw. d. salpetrigen Säure auf Isosafrol 528. — Substanzen, welche die $C_2N_2O_2$-Gruppe enthalten 607. — Umwandlung v. Campher in Camphers. 699. — Substanzen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten 739. — Einw. v. Jods. auf Malons. und die Trijodessigs. 772. — Oxydationsprodd. einiger die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthaltenden Substanzen 780. 887.
Angeli (A.) und Bartolotti (P.), Einw. d. salpetrigen Säure auf Isapiol 531.

Angeli (A.) und Böris (G.), Einfl. der elektrischen Dissociation auf d. Zers. d. Ammoniumnitrits in wss. Lsg. 200.
Angeli (A.) und Chiussi (A.), Einw. v. Jods. auf Lävulins. 11.
Anilinölfabrik A. Wülfing, Darst. v. o-Nitranilin 447*. — o-Nitranilin 1028*. — Reduktion v. Dinitroverbb. 1032*.
Anschütz (R.), Salicylbildung 153. 303. — Darst. von reinem Chloroform 154. 303. — Glykolid v. Heintz 639. — Bildung d. Phorons. aus Phoron 880.
Anschütz (R.) und Biernaux (F.), Diglykols. u. Thiodiglykols. 80.
Anschütz (R.) und Emery (W. O.), Perchlorameisensäureäthyläther u. Perchloressigsäuremethyläther 84.
Anschütz (R.) und Parlato (E.), Oxomalonsäureäthylester 253.
Anschütz (R.) und Schröter (G.), Molekulargröfse v. Salicylid und Homosalicylid 154.
Anstadt, Glykolid und seine Homologen 514.
Antony (U.), Einw. v. Chlor u. Kohlenoxyd auf Iridium 513. — Zus. d. Schwefelwasserstoffniederschlages in einer Lsg. v. Kaliumiridiumchlorid 718. — Darst. v. Iridiumdisulfid und Iridiumlithiumchlorid 718.
Antony (U.) und Niccoli (L.), Analyse d. Schwefelwasserstoffniederschlages in saurer Lsg. 320.
Appleyard (J. R.), siehe: Frankland (P. F.).
Araki (T.), Einw. v. Phosphor u. arseniger Säure auf d. tierischen Organismus 62.
Archbold (G.), Eiweifskörper d. Mais 656.
Armstrong (H. E.), Ursprung d. Farbe 76. 77. 247. 766. 767. — Anw. optischer Eigenschaften zur Aufklärung d. Struktur 809. — Ursprung d. Farbe 810.
Armstrong (H. E.) und Kipping (F. S.), Einw. von Zinkchlorid od. Schwefelsäure auf Campher 258. — Prodd. der Einw. von Zinkchlorid oder Schwefels. auf Campher 584.
Armstrong (H. E.) u. Wynne (W. P.), Griess-Sandmeyer'sche Rkk. 258.
Arnold (K.), Lysol u. Kreolin 1076.
Arnst (Th.) und Hart (F.), Zus. einiger Gewürze 707.
Arrhenius (S.), Best. d. elektrolytischen Dissociation v. Salzen 921.
Arthus (M.) und Huber (A.), Gärung durch geformte u. ungeformte Fermente 43. — Lösl. u. geformte Fermente 945.
Artini (E.), Flufssand d. Tessino 902.
Aschan (O.), Hexahydrobenzoës. 302. — Die in d. Erdölen aus Baku vorkommenden Säuren 303.
Aston (E.) und Ramsay (W.), Atomgewicht d. Bors 9. 511.
Auerbach, Kupfersteinbessemern auf d. Kupferhütte zu Bogoslowsk 284.
Auerbach (F.), Neues Collidin 99. — Pipecolincarbons. 99.
Auerbach (N.), Kindermilch 896.
Aufrecht, Cholerabacillen 840.
Autenrieth (W.), Gelbes Blutlaugensalz 773.
Auwers (K.), Butantetracarbons. u. eine neue Bildungsweise v. Pentamethylenderivv. 601.
Auwers (K.) und Kauffmann (H.), Derivv. d. symmetrischen Dimethylglutarss. 81.
Auwers (K.) und Siegfeld (M.), Benzilоxime 937.

Babbitt (H. C.), Best. Phosphors 957.
Babcock, Berechnung d. Trockensubstanz d. Milch 445.
Bachofen (F.), siehe: Heumann (K.).
Backhaus, Lindström-Butyrometer 709.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. v. blauvioletten Farbstoffen der Rosanilinreihe 286*. — Darst. v. Sulfos. d. Tolyl- und Xylylrosindulins 944*. — Tetraalkylierte Rhodamine 1054*. — Darst. eines am Azinstickstoff alkylierten Indulins 1054*. — Darst. eines beizenziehenden Farbstoffs aus Perchlornaphtalin 1055*. — Darst. blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 1054*. — Darst. v. Phenylrosindulin 1055*. — Darst. eines gelben, bas. Farbstoffs der Auramingruppe 1055*.
Bäckström (H.), Best. d. Arsens 663.
Baeyer (A.), Hydrierte Derivv. d. Benzols 518. — Dihydrocymol 519. — Ortsbest. in der Terpenreihe 942.
Bakker (G.), Verdampfungswärme 148.
Balbiano (L.), Platinverbb. d. Pyrazols 254. — Phenyläthyldimethylpyrazol 419. — Platopyrazolverbb. 935.
Balbiano (L.) u. Marchetti (G.), Synthese d. Homologen d. 1-Phenylpyrazols 729.
Balbiano (L.) u. Severini (O.), Säuren d. Pyrazolreihe 601.
Baldi (D.), Nährwert d. Asparagins 892.
Balestra (E.), Einw. von Jodkalium u. Natriumhyposulfit auf Merkuroammoniumsalze 559. — Neue Merkurammoniumsalze 559.
Balistreri (S.), Verbreitung d. Schwefelwasserstoffbildung unter den Bakterien 359.
Balland, Verss. über Biskuit und Brot 166. — Präexistenz d. Klebers im Getreide 610.
Bamberg (G.), Fabrikation v. Ätznatron 807*.
Bamberger (E.), Einw. v. Diazobenzol

auf β-Ketons. 307. — Imidazole 783. — Konst. fünfgliederiger Ringsysteme 778.
Bamberger (E.) und Berlé (B.), Dibenzoyldiamidoäthylen 305. — Die α-ständige Methylgruppe d. Benzimidazole 775. — Aufspaltung d. Imidazolrings 777. — Addition v. Chloral an Chinolinbasen u. Benzimidazole 778.
Bamberger (E.) u. Landsteiner (K.), Verh. d. Diazobenzols gg. Kaliumpermanganat 739.
Bamberger (E.) und Lorenzen (J.), Formazylmethylketon 307. — Imidgruppe d. Benzimidazole 734.
Bamberger (E.) u. Meimberg (F.), Umwandlung v. Anilin in Nitrobenzol 646.
Bamberger (E.) u. Storch (L.), Verh. d. Diazobenzols gegen Ferridcyankalium 738.
Bamberger (E.) u. Wheelwright (E.), Einw. von Diazobenzol auf Acetessigäther 94.
Banks (W. J. B.), Isoliermaterial 192*.
Barbier (Ph.), Derivv. d. Licareols 1024. — Licaren 1068.
Barillot (E.), Best. d. Verunreinigungen im Holzgeiste 282.
Baron (G.), Siedepunktsmethode 1003.
Bartel (A.), Hautpulver zur Gerbstoffbest. 236.
Barth (M.), Weinstatistik für Deutschland 675. 677.
Barthe (L.), Chininsulfat 233.
Barthe u. Ferré (G.), Wrkg. cyanhaltiger Moleküle 1036.
Bartolotti (P.), siehe: Angeli (A.).
Baruch (J.), siehe: Holt (A.).
Barus (C.) u. Schneider (E. A.), Verh. d. festen kolloidalen Silbers gg. d. elektrischen Strom 513.
Baskerville (Ch.), siehe: Corse (M. B.).
Bates (F. G.) und Renshaw (W. R.), Überziehen v. Metallen mit Pb und Al 1030*.
Bau (A.), Quantitative Best. d. Isomaltose 233. — Anw. d. Hefe z. Best. gärfähiger Substanzen 802. — Best. der Isomaltose 960.
Bauer (R. W.), Eine aus Birnenpektin entstehende Glucose 387.
Bauke (F.), Die Raoult'sche Gefriermethode 1053.
Baum, Geht Tartarus stibiatus in d. Milch über? 162.
Baumann (E.), Physiologisches Verh. d. Sulfonals 264. — Ätherschwefelsäureausscheidung bei Cholerakranken 490. — Zur Abwehr 504.
Baumeister (R.), Flufsveruneinigungen 222.
Baumeister (W.), Oxyxanthone 388.
Baumhauer (H.), Gelber Diopsid von Graubünden 953.
Bayer (K. J.), Darst. v. Thonerdehydrat u. Alkalialuminat 408*.
Bayer (R.), siehe: Claus (A.).
Bayley (W. S.), Eläolithsyenit 128.
Beardsley, Verschmelzung silberhaltiger Bleierze in Tasmanien 808*.
Béchamp (A.), Gärung d. Stärke u. des Rohrzuckers 220. — Nichtinversion des Rohrzuckers in wss. Lsg. 471. — Arabisches Gummi 471. — Eiweifs i. Harne bei Albuminurie 910.
Beck (C.), Einige o-Nitrobenzylverbb. 829.
Beck (C.) u. Benedict (H.), Einfl. der Muskelarbeit auf d. Schwefelsäureausscheidung 792.
Beck (C. R.), siehe: Shenstone (W. A.).
Beck (R.), Brookit als Kontaktmineral 70.
Becker (A.), siehe: Sachsse (R.).
Becker (G. F.), Quecksilberlagerstätten an d. pacifischen Seite 68.
Beckmann (E.) u. Fellrath (E.), Einw. v. Phenylisocyanat auf Stickstoffbenzylbenzaldoxim 211.
Beckmann (E.) und Köster (A.), Umlagerung d. Benziloxime 938. — Basisches Nebenprod. bei d. Benzylierung d. Acetoxims 940.
Beckurts (H.), Alkaloidgehalt d. Rinde v. Strychnos Nux vomica 87.
Beckurts (H.) u. Hartwich (C.), Kakaobohnen 175.
Begun, Glykolid und seine Homologen 514.
Béhal (A.) und Choay (E.), Offizinelle Kreosote 588. — Guajakol 660.
Béhal u. Desvignes, Asbolin 178.
Behrend (P.), Chemie d. Obstweines u. d. Obstes 827.
Behrend (R.) u. Schmitz (J.), Einw. v. Salpeters. auf Aceton 823.
Behrens (J.), Die Tabakspflanze 51.
Behring und Knorr, Tetanusheilserum 891.
Beilby (G. T.), Apparat zur Darst. von Cyaniden 630*.
Beill (A.), Einfl. d. Temp. auf die Ozonbildung 633.
Bell (J. C.), Reinigung v. käuflichem A. 906.
de Bell (J. T.), Cuproplumbit von Butte City 402. — Analyse v. Statuenmarmor 403.
Bemmelen, siehe: van Bemmelen.
Benedict (H.), siehe: Beck (C.).
Benedikt (R.), Analyse d. Bienenwachses 325.
Berg (A.), Chlorderivv. d. Propylamine, Benzylamine, d. Anilins u. d. p-Toluidins 604. — Chloramine 1008.
Berg (A.) und Cari-Mantrand (L.), Neue Explosionsstoffe 680.
Bergel (L.), siehe: Rauppach (E.).
Bergmann (A.), Aufrahmen d. Milch 435.

Bergmann (E.), Luftblasen im Tafelleim 760.
Bergmann (F. J.), Dest. v. Holzkleie u. Holzabfällen 592*.
Berkeley (W. N.), Paranthit von Clay County 408.
Berkenheim (A.), Mentholderivv. 982. — Unters. eines Körpers aus Santalum Praesii 986.
Berlé (B.), siehe: Bamberger (E.).
Bernheim (A.), Chemie der Exsudate u. Transsudate 490.
Bernin, Butylhypnal 170.
Bernthsen (A.), m-Amidodialkyl-o-toluidine 89. — Lehrbuch der organ. Chem. [1052.]
Berry jun. (P. R.), Eisenresorption 268.
Bertels (A.), Einfl. d. Chloroforms auf die Pepsinverdauung 158.
Berthelot, Verbrennungswärme d. Camphers 7. 248. — Kupferne Gegenstände 560. — Flüchtige stickstoffhaltige Verbb. in d. Ackererde 579. — Darstellung v. Diamanten 625.
Berthelot u. André, Humussubstanzen 471. — Kalorimetrische Unters. der Humins. aus Zucker 471. — Freiwillige Oxydation d. Humins. u. d. Ackererde 471. — Die Rolle des Schwefels in den Pflanzen 486. — Best. der Mineralsubstanzen im Ackerboden 501. — Stickstoffhaltige Bestandteile der Ackererde 579. — Eigentümlicher Geruch d. Ackererde 579. — Schwefelhaltige Verbb. in d. Ackererde 579. — Organ. Bestandteile d. Ackerbodens 848.
Berthelot u. Matignon, Glyoxylsäure 248. — Verbrennungswärme gechlorter Verbb. 766.
Berthelot (D.), Leitfähigkeit der Phosphors. u. d. Alkaliphosphate 294.
Bertin-Sans (H.) u. Moitessier (J.), Oxyhämatin, reduziertes Hämatin und Hämochromogen 613. — Einw. v. Kohlenoxyd auf reduziertes Hämatin und Homochromogen 744.
Bertram (J.), Darst. v. Terpenalkoholen aus Terpenen 1000*.
Bertrand (G.), Zinkate der alkalischen Erden 202.
Bertrand (G.) u. Poirault (G.), Farbstoff d. Pollens 50.
Besana (C.), Schafmilch und die Käsebereitung aus Schafmilch 621.
Besson (A.), Kohlenstoffchlorojodid 198. — Zers. v. Chloroform bei Ggw. v. Jod 469.
Bettink (H. W.), Schwefligsäurehaltige Kartons 758.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Bewad (J.), Die Ester der salpetrigen Säure 384. — Synthese v. Mononitroparaffinen 513.
Beyerinck (M. W.), Cholerarotreaktion. 106. — Kefir 619.
Bial (M.), Chemismus d. zuckerbildenden Blutfermentes 789.
Bider (G.), Spektroskopisches Verh. d. Blutes nach Aufnahme v. schädlichen Gasen 111.
Biernaux (F.), siehe: Anschütz (R.).
Biétrix (A.), Triacetyl- u. Tribenzoyldibromgalluss. 696.
Bigot (C.) u. Schreiter (J.), Darst. v. Natriumborat 71*.
Binder (F.), Darst. eines bisterbraunen Farbstoffs 288*.
Binz (C.), Vergiftung durch Atropin 489.
Birsmann (E.), Alkaloide v. Corydalis nobilis 35.
Bischof (C.), Magnesiaziegel 405.
Bischoff (C. A.) u. Hausdörfer (A.), Acidoxylderivv. d. Äthylendiphenyl- u. -ditolyldiamins 89. — Neue Derivv. d. α- u. β-Naphtylamins 90.
Bischoff (C. A.) u. Walden (P.), Glykolid u. seine Homologen 514.
Bistrzycki (A.), siehe: Liebermann (C.).
v. Bittó (B.), Verfälschungen d. Paprikawaren 169.
Bizzarri (D.), Carbazokridin 651.
Björkkman, Nickelgewinnung 964.
Blacker, Glykolid u. seine Homologen 514.
Bladin (J. A.), Oxydation d. Azimidotoluols 646.
Blanck (A.), Einw. v. Diazobenzolchlorid auf die α-Oxyuvitins. 775.
Blandy (A. A.), Surrogat für Kautschuk u. Leder 997*.
Blattner (G.) u. Kestner (P.), Extraktion d. Kupfers d. Pyritabbrände 867.
de Blasi (L.), siehe: Spica (M.).
Blau (M.), Konst. d. Nikotins 835.
Bleisch (M.), Bittere Milch 434.
Bloch (H.), Darst. v. quillajahaltiger Seife 631*.
Blümcke (A.), Isothermenflächen v. Salzlsgg. 714.
Blum (F.), Salzsäurebindung bei künstl. Verdauung 118. — Thiuret 749.
Boas (J.), Schwefelwasserstoff im Magen 433.
Boeckhout (A. W. J.), App. zur Reduktion d. Barometerstandes auf 760 mm 682.
Böhm (J.), Kartoffelkrankheit 361. — Respiration der Kartoffeln 361. — Transpiration gebrühter Sprosse 612.
Böris (G.), siehe: Angeli (A.).
Böttcher (O.), Best. d. Salpeterstickstoffs 129. — Best. d. Stickstoffs nach Kjeldahl 130.
de Boissieu, Rückstände v. russischem Petroleum 382.
Bokorny (Th.), Proteosomenbildg. in d. Blättern der Crassulaceen 612. — Siehe: Löw (O.).

Bojanus (A.), Allylmethylhexylcarbinol 636.
Bonaduce (S.), Beziehungen des Blutserums zur Immunität 747.
Bone (W. A.), siehe: Lean (B.).
Bonhoff, Einw. höherer Wärmegrade auf Tuberkelbacillenreinkulturen 105.
Borisi (E.), siehe: Anderlini (F.).
Bornemann (G.), Laboratoriumsgeräte aus Aluminium 292.
Borntträger (H.), Rationelle Entfuselung 183. — Färben v. Glasuren auf Ofenkacheln u. Geschirren 371. — Reduktion d. Kaliumplatinchlorids 772. — Trennung d. Eisens v. d. Thonerde 798. — Seifen d. Olivenöls 843. — Das Wirksame im Torf u. die Humuss. 846.
Borg (Fr.), siehe: Villiers (A.).
Borgmann (E.), Weinstatistik 676.
Bothamley (C. H.), Mineralwässer v. Askern 955. — Verteilung v. sauren u. alkalischen Radikalen in einer Calcium, Magnesium, Carbonate u. Sulfate enthaltenden Lsg. u. die Zus. v. Mineralwässern 955.
Bott (J. E.), Verbesserung in d. Darst. v. Ätzalkalien 807*.
Bouchardat (G.) u. Lafont (J.), Einw. v. Schwefels. auf Citren 213.
Bouchardat und Oliviero, Einw. von Essigs. u. Ameisens. auf Terpentinöl 571.
Bouillot (J.), Diuretische u. uropoetische Wrkg. d. Alkaloide d. Leberthrans 160. — Alkaloide d. Leberthrans 748.
Bourgeois (L.), Darst. v. Titanaten 226.
Bourquelot (E.), Periode d. Auftretens d. Trehalose in d. Pilzen 611. — Ferment 1033.
v. Boyen (E.), Phenole d. Braunkohlenteers 22.
Boys (C. V.), Quarz als Isolator 901.
Bräutigam (W.), Zus. des Niederschlags aus dem Liquor kalii arsenicosi 268.
Brancovici (E.), siehe: Haller (A.)
Brand (J.), Bors. ein steter Begleiter d. Bieres u. ein wesentlicher Bestandteil d. Hopfens 184. — Analyse von Brauerpech 668.
Brandenburg (K.), Wrkg. d. Aloins auf d. Nieren 895.
v. Brauck (E.), Färben v. Messing 1030*.
Brauns (R.), Optische Anomalien d. Krystalle 64. — Verwitterungsprodd. v. Diabas 1041.
Braunschweig (R.), Ester d. Methylbernsteins. (Brenzweins.) 600. — Ester der Camphers. 608. — Ester d. Methylbernsteins. 689.
Bréal (E.), Bindung des Luftstickstoffs durch Kresse 990.
Bremer (G. J. W.), Extraktion der im W. gelösten Gase 580. — Flasche zum Schöpfen v. W. aus bestimmter Tiefe 580.
Breutel (E.), Kaliumdichromat als Urmaß für die Acidimetrie 230.
Breyer (Th.) u. Schweitzer (H.), Die bei Clerget's Inversionsprozeß angewandte Konstante 137. — Handelsanalytische Methoden in den Vereinigten Staaten 179. — Kalibest 442. 585.
Brieger u. Ehrlich, Milch immunisierter Tiere 620.
Brindley (G. F.), Feste Verbb. v. Schwefeltrioxyd, W. u. den Disulfaten oder sauren Sulfaten v. Natrium u. Kalium 630*.
Brins Oxygen Company, Limited, u. Murray (K. S.), Darst. v. wasserfreiem Bariumoxyd 191*.
Brissonet, Kreosotal 1040.
Broche (C.), Tibromacetonitril 690.
Brock (J.) u. Marsh (J. T.), Darst. d. Carbonate v. Strontium u. Barium 630*.
Brodbeck (Ch.), Verseidung v. Geweben 631*.
Brögger (W. C.), Sundtit 953.
Brössler (J.), Fabrikation v. Stärke, Dextrin, Traubenzucker etc. 674.
Brown (A. C.) u. Walker (J.), Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren 928.
Brown (H. T.) u. Morris (G. H.), Chemie u. Physiologie d. Laubblätter 1070.
Brown (W. G.), Konst. des Magneteisensteins 851.
Browning (Ph. E.), Quantitative Trennung des Ba v. Sr 133. — Quantitative Trennung des Sr vom Ca 133. — Fällung v. Bariumsulfat 1090. — Siehe: Gooch (F. A.).
Bruck (E.), Abwässerreinigung d. Cellulosefabriken u. die Papierleimung 221.
Bruck (P.), Tetrolsäuredijodid u. Acetylendicarbonsäuredijodid 878.
Brügelmann (G.), Best. d. Schwefels in organ. Substanzen 581.
Brühl (J. W.), Asymmetrische Dicarbonss. 600. — Terpene u. Abkömmlinge 608. — Unterss. über symmetrische Dicarbonss. 689.
Brugnatelli (L.), Dioritporphyrit 1044.
Brühl (J. W.), Spektrochemie d. N 1004.
Brunck (R.), Thiënylindol u. α-Naphtylindol 28.
Brunner (A.), siehe: Moschek (A.).
Brunner (C.), Eine Synthese d. Isoäpfelsäure 11.
Brunner (H.) u. Leins (H.), Trennung v. Theobromin u. Caffeïn 892.
Brunner (K.), Propionylcyanid 1064.
Bruttini (A.), Best. v. Uran 1046.
de Bruyn (C. A. L.), Methyl- u. Äthylalkohol als Lösungsmittel 296. 599. — Darst. d. o-Dinitrobenzols 518. — Fälschungen in Holland 1039.
v. Buchka (K.), Chemie d. Pyridins [1083].

Buchner (E.), Synthesen v. Pyrazolderivv. 728.
Buchner (E.) u. Dessauer (H.), 5-Phenylpyrazol 516.
Buchner (E.) u. Fritsch (M.), 4-Phenylpyrazol 516. — Synthese der Pyrazol-3, 4, 5-tricarbons. 728. — Darst. u. Derivv. d. freien Pyrazols 728.
Buchner (E.) u. Papendieck (A.), Synthese d. Pyrazolin-3, 5-dicarbons. 726. — Synthese d. Pyrazol-3, 5-dicarbons. 727.
Buchner (E.) u. Witter (H.), Synthese d. Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbons. 727.
Buchner (G.), Härtebest. des W. mittels Seifenlsg. 230. — Wachsunters. nach Hübl 326. — Anw. v. Teerfarben zur Darst. v. Farbstoffen 373. — Glühkörper für Gaslicht 868.
Buchner (H.), Bakterientötende Wrkg. d. Blutserums 359.
Büchner (O.), Trichlorbrenztraubens. 821.
Budde (V.), Entfernung d. Abfallstoffe in Kopenhagen 221.
Buisine (A.) u. (P.), Reinigung der Abwässer durch Ferrisulfat 164.
Buisman (H. J.) u. Van Linge (A. R.), Floridaphosphate 623.
Bujwid (O.), Reaktion für die Cholerabakterien 48. — Zwei neue Spirillen im W. 542.
Bull (H. C.), Verbesserungen in elektrischen Batterien 190*.
Bunge (N. A.), Elektrolyse d. metaleptischen Derivv. organ. Säuren 970.
Burcker, Analyse eines Branntweins aus Rosinentrebern 372.
Burns (P. S.), Chem. Verb. einiger dimolekularen Nitrile 567.
Burschell, Cyangehalt d. Gasreinigungsmassen 335.
Busatti (L.), Lherzolit 275.
Butter (F.), siehe: Fischer (B.).
Butters (Ch.) u. Clennell (J. E.), Extraktion des Goldes 545.

Cairola (E.), siehe: Fileti (M.).
Calmette, Stärkefermente 43.
Cameron (Ch. A.), Einw. v. Phosphorwasserstoff auf Selendioxyd 9.
Campbell (E. D.), Einw. d. Arsens bei d. Phosphorbest. in Eisenerzen 795.
Campbell (G. F.), siehe: Wells (H. L.).
Cannizzaro (S.), Derivate d. Santonins 890.
Cannizzaro (S.) u. Gucci (D.), Derivv. der Photosantons. 1023.
Cannot (G. A.), Bleichen v. Torffasern 192*.
Cantalupo (A.), siehe: Fileti (M.).
Carcano (L.), Käse aus zentrifugierter Milch 895.
Cari-Mautrand (L.), siehe: Berg (A.).
Carnegie (D.), Peroxyde u. sogenannte Doppelchloride 455.
Carnot (A.), Best. d. Phosphors im Stahle 502. — Best. d. Fluors 628.
Caro (N.), Trioxyaurin aus Brenzkatechin 520.
Carr (F. H.), siehe: Dunstan (W. R.).
Carrara (G.), Molekulargewicht und Brechungsvermögen d. Wasserstoffsuperoxyds 198. — Isomere Thetine 824.
Carriage Company Limited, siehe: The Kerosene Company Limited.
Carter (O. C. S.), Artesische Brunnen zur Wasserversorgung v. Philadelphia 619.
Cash, Physiologische Wrkg. d. Isakonitins 655.
Caspari (R.), Darst. d. Überchlors. 584.
Caspari jun. (Ch), Unters. v. Droguen auf Alkaloide 370.
Cassal (Ch. E.), Best. d. unl. Fettes. 446.
Cassella (L.) u. Co., Darst. v. Disazofarbstoffen unter Anw. v. Diamidonaphtalin-α-disulfos. und Diamidonaphtalin-β-disulfos. 287*. — Darst. v. sekundären Disazofarbstoffen 336*. — Darst. von primären Disazo- u. Tetrazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfos. 712*. — Darst. v. Triphenylmethanfarbstoffen 760*. — Neue β Naphtylamin- und β-Naphtoldisulfosäure (C.) 1056*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfos. 1056*. — Darst. α_1-α_4-Diamidonaphtalin-β_3-monosulfos. 1056*. — Darst. einer Amidonaphtoldisulfos. aus der Amido-α-naphtalindisulfos. 1056*. — Darst. von Trisazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. 1078*. — Darst. v. Parafuchsin 1878.
Castner (H. Y.), Darst. v. Superoxyden d. Alkalimetalle 630*.
Cathcart jun. (W. R.), Oxime einiger symmetrischer Benzophenone 96.
Cathcart jun. (W. R.) u. Meyer (V.), Indoxazengruppe 95.
Catlett (Ch.), siehe: Clarke (F. W.).
Caseneuve (P.), Propylamidophenol 22. 255. — Propylnitrophenol und Propylamidophenol 473. — Konst. d. Camphers 480. — Einw. d. alkal. Alkoholate auf Campher-säureanhydrid 535. 651. — Gallanilid 880. — Gallusblau 1050.
Celli (F.), siehe: Fermi (C.).
Cesàro (G.), Hemiëdrische Gegenformen 808*.
Chabrié (C.), Funktion d. Nieren 841.
de Chalmot (G.), Lösliche Pentosen in d. Pflanzen 469. — Pentosane in Pflanzen 1009.
Chancel (F.), Symmetrischer Dipropyl- u. Dipropylsulfoharnstoff 420. — Dipropylcyanamid u. Dipropylcarbodiimid 402.
Chelussi (I.), Gesteine d. Chialambertothales 1044.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. v. Piperazin 408*. — Piperazin 1028*.
Chester (F. D.), Gabbros u. mit diesen verbundene Gesteine in Delaware 68.
Chevallot und Girres, Wasserdicht machende Beizen 372.
Cheynet, siehe: Prunier.
Chiaromonte (T.), Einw. d. Calciumsulfits auf d. alkoh. Gärung 371. — Analyse v. Weinen d. Provinzen Foggia, Bari u. Lecce 547.
Chiussi (A.), siehe: Angeli (A.).
Choay (E.), siehe: Béhal (A.).
Chorley (J. C.), siehe: Smith (W.).
Chorley (J. C.) u. Ramsay (W.), Die trockene Dest. v. Holz 189.
Christmann (F.), Wrkg. d. Europhens 946.
de Christmas (J.), Mischungen v. Antisepticis 541.
Christo (Ch.), Rosenindustrie in Bulgarien [1053].
v. Chrustschoff (K.), Zwei neue Mineralsynthesen 123.
Ciamician (G.) und Silber (P.), Pseudopelletierin 537. — Dimethoxychinon 882. — Leukotin u. Cotogenin 890.
Claisen (L.), Verh. d. Oxymethylenverbb. 888.
Claisen (L.) und Manasse (O.), Einw. d. Chlors auf d. Isonitrosoketone 936. — Isonitrosocampher 981.
Clark (G. W.), Stahlfabrikation 996*.
Clark (J.), Best. des Cr im Stahl 1091.
Clark (T. H.), Additionsprod. v. Benzo- u. Toluchinon 301.
Clarke (F. W.) und Catlett (Ch.), Platinhaltiges Nickelerz 491.
Classen (A.), Analyse durch Elektrolyse 501. 1090.
Claus (A.), Gemischte fettaromatische Ketone 208. — Stereochemie des Stickstoffs 242. — Konst. d. Thioharnstoffs u. d. Phenylthiobiurets 527. — Theorie d. Oxime 569. — Isomerie asymmetrischer Hydrazone 697.
Claus (A.) und Bayer (R.), Monochlorderivv. d. o-Xylols 1067.
Claus (A.) und Hoffmann (K.), Nitroderivv. d. Isochinolins 700.
Claus (A.) u. Stapelberg (E.), p-Chlor-o-toluys. 1065.
Claus (C. F.), Darst. v. Aluminaten, Sulfaten u. Carbonaten des Kaliums und Natriums 191*.
Clennell (J. E.), siehe: Butters (Ch.).
Cobley (T. H.), Behandlung v. Bleierzen 807*.
Cohen (J. B.) u. Hefford (G.), Schwärzung silberner Gegenstände 719.
Cohn (R.), Giftwrkgg. d. Furfurols 265.
Cohnstein (W.), Änderung d. Blutalkaleszenz durch Muskelarbeit 60.
Colefax (A.), Einw. v. Jod auf ein Gemisch v. Sulfit u. Thiosulfat 193.
Coleman (A. P.), Drift v. Central-Ontario [1044].
Colley (J.), siehe: Twynam (T.).
Collie (J. N.), Darst. v. Naphtalinderivv. aus Dehydracets. 393. 699.
Collie (N.) u. Myers (W. S.), Darst. v. Orcin 87. 521.
Collischonn (F.), Rk. d. Natriumacetates 296.
Colquhoun (W.), Best. von Harnstoff 962.
Colson (A.), Rotationsvermögen d. Diaminsalze 15. 85. — Stereochem. Formel d. Weins. 416. — Formel d. gewöhnlichen Weins. 561. — Einw. d. Temperatur auf d. Rotationsvermögen d. Fll. 593. — Stereochemie 920. — Stereochemie d. Äpfelsäureverbb. 976.
Combes (A.), siehe: Friedel (C.).
Combes (A.) u. (C.), Einw. v. Ammoniak u. Aminen d. Fettreihe auf Acetylaceton 150. — Einw. d. Diamine auf Acetylaceton 151.
Conrad (M.) u. Fischer (W.), Sulfoss. d. α-Naphtols 155.
Contejean (Ch.), Physiologie d. Magens 792.
Coote (A. H.), siehe: Hodgkinson (W. R.).
Cormimboeuf (H.), Krystallisierte Natriumtitanate 67. — Einw. v. Kali und Natron auf Antimonoxyd 210.
Cornelius (H.), Verhältnis d. Energien d. fortschreitenden Bewegung d. Moleküle u. inneren Molekularbewegung d. Gase 922.
Cornevin, Einfl. d. Pilokarpins u. Phloridzins auf d. Bildung d. Zuckers in der Milch 616.
Corse (M. B) u. Baskerville (Ch.), Glaukonit v. Hanover County 403.
Cosineru (C.), Darst. eines hellfarbigen albumin- u. globulinhaltigen Prod. aus Blut 631*.
Coudon (H.), siehe: Müntz (A.).
Councler (C.), Verzuckerung von Holzgummi 21.
Courtonne, Fällung v. Glykose u. Lävulose durch Baryt 592.
Cousin (H.), Äther d. Homobrenzkatechins 473.
Cramer (E.), Zus. d. Bakterien 543.
Crispo (D.), Nahrungsmittelanalyse 1088.
Crobaugh (F. L.), Schnelle Best. von Phosphor in Eisenerzen 131.
Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Elektrolytische Darst. v. Chlor u. Soda 406. — Rk. d. Lignocellulosen 757.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Isaac (J. F. V.), Darst. v. Essigs. aus d. Kohlehydraten 407.

Cross (W.), Eruptivgesteine v. Coahila u. Nueva Leon 1085.
Cugini (G.), Bestimmg. des Sandes als Fälschungsmittel landwirtschaftlicher Sämereien 670. — Ein Düngungsvers. mit Weizen 848.
Cumenge (E.), Neues Mineral von Boleo 1086.
Curtis (C. H.) u. André (G. G.), Darst. v. Schiefspulver 808*.
Curtius (Th.), Hydrazin 697.
Curtman (Ch. O.), Ehrlich'sche Diazoreaktion 322.
Cushing (H. P.) u. Weinschenk (E.), Phonolithe des Hegau 497.
Cushny (A. R.), Die wirksamen Bestandteile des Gelsemium sempervirens 269.
Cutler (W.), Verbesserung in d. Fabrikation v. Gold-, Silber- oder Bronzefarben 191*.
Czerny (A.), Glykogene u. amyloide Entartung 893.

Dahl & Co., Darst. von o-Äthoxy-ana-acetylamidochinolin 72*. — Darstellung von o-Methoxy-ana-acetylamidochinolin 72*. — Darst. v. o-Äthoxy-ana-benzoylamidochinolin 144*. — Darstellung eines schwarzen sekundären Disazofarbstoffes aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure 448*. — Darst. eines blauschwarzen substantiv. Trisazofarbstoffes aus Amidobenzolazonaphtylamin und Naphtylendiaminsulfos. 872*. — Monosulfos. des $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalids 1028*. — Darstellung eines Trisazofarbstoffes aus Amidonaphtolsulfos. 1054*.
Dahmen (M.), Unters. d. Fäces auf Cholerabacillen 48.
Damour (A.), Anw. d. Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien 224.
Dana (J. D.) und Dana (E. S.), Einige neu beschriebene Mineralien 1085.
Dashiell (P. J.), p-Äthoxy-o-toluolsulfonsäure 832. — Siehe: Remsen (J.).
Daubrée, Primäre Lagerstätte d. Platins im Ural 623.
Dávalos (J. N.), Gärung des Tabaks 840.
David (E.) u. Anderson (W.), Leucitbasalte v. Neu-Südwales 494.
Davis (G. E.), Fabrikation v. roher Carbols. 882.
Decker (H.), Ammoniumverbb. 99. — Einw. v. Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen 393. — Chinoliniumbasen 652.
Deeley (R. M.), Neue Darst. d. periodischen Gesetzes 811.
Dehérain (P. P.), Phosphors. im Boden 116. — Drainwässer 438.
Dehérain (P. P.) u. Paturel (M.), Versuche mit Rübenkulturen auf d. Versuchsfelde zu Grignon 1890 72*.
Dehnst, Indulinartige Farbstoffe 1032*.
Deiters (O.), Ernährung mit Albumosepepton 433.
Delaye (L.), Analyse d. Butter 282.
Delbrück (M.), Quantitative Best. d. Isomaltose 233. — Ursachen der Hefentrübung im Flaschenbier 329.
Deltour, Stärkebest. nach Baudry 590.
Demjanow (N.), Einw. salpetriger Säure auf Tetramethylendiamin 515.
Demoussy, siehe: Dybowski (J.).
Denigès (G.), Nachw. u. Best. d. Laktose 1092.
Dennstedt (M.), Einw. d. Propylalkohols auf Pyrrol 299.
Desch (C. H.), siehe: Meldola (R.).
Desesquelle, Quecksilberphenole 156.
Dessauer (H.), siehe: Buchner (E.).
Desvignes, siehe: Béhal.
Detmer (W.), Eiweifszerfall in d. Pflanze bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff 107. — Normale Atmung der Pflanze 108. — Einfl. d. Lichtes auf d. Pflanzenatmung 840. — Stoffwechsel keimender Kartoffelknollen 841.
Dewar, Magnetische Eigenschaften des flüss. O 1004.
Devarda (A.), Direkte Best. d. Stickstoffes im Salpeter 232.
Deventer, siehe: van Deventer.
Dieckhoff (E.), Druckdestillate d. Thranes 374. — Siehe: Engler (C.).
Dieterich (E.), Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode 325.
Dierbach (R.), Anilidosalicyls. 24.
Ditte (A.), Zers. alkal. Aluminate bei Ggw. v. Thonerde 558. — Zers. d. Alkalialuminate durch Kohlensäure 598. — Industrielle Darst. der Thonerde 753. — Unters. über das Leclanchéelement 971.
Ditte (A.) u. Metzner (R.), Einw. von Antimon auf Chlorwasserstoff 197. — Einw. v. Wismut auf Chlorwasserstoffsäure 253.
Dittmar (W.) und Henderson (J. B.), Gewichtsanalytische Zus. d. W. 814.
Dittmar (W.) u. Prentice (D.), Einw. v. Ätznatron u. Ätzkali auf reines Gold u. Silber 876.
Divers (E.) u. Haga (T.), Imidosulfonate 195.
Dixon (A. E.), Disubstituierte Semithiocarbazide 97. — Entschwefelung substituierter Thioharnstoffe 517. 692. — Benzylphenylbenzylthioharnstoff 833.
Dobbie (J. A.) und Lauder (A.), Eine neue Base aus Corydalis cava 784.
Dodge (F. S.), Krater des Vulkans auf Hawai 1087.
Donath (E.), Metallener Destillationskühler 762. — Oxyde d. Kobalts 1007.

Donogány (Z.), Hämochromogenkrystalle 486.
Dorp, siehe: van Dorp.
Doss (B.), Krystallographische Unters. organ. Verbb. 79.
Drechsel (E.), Verhalten d. Alanins bei höherer Temperatur 85.
Dreher (E.) u. v. Kostanecki (S.), Konstitution d. Monoxyxanthone 422.
Dreyfus (Ch.), Wiedergewinnung der Nebenprodd. v. Koksöfen 189.
Dronke (F.), siehe: Lohnstein (H.).
Drossbach (P.), Aus d. bakteriologischen Praxis 104.
Dubief, siehe: Stackler.
Duboin (A.), Darst. d. Leucits, Kaliumkryoliths u. Kaliumnephelins 225.
Ducretet (E.) u. Lejeune (L.), Elektrischer Ofen 913.
Duden (P.), Pyrazolderivv. aus ungesätt. Säuren 419. — Siehe Knorr (L.).
Dudley (C. B.) u. Pease (F. N.), Best. v. Phosphor im Stahl 957.
Düll (G.), Wasserlösliche Kohlehydrate d. Malzes u. d. Gerste 407.
Dufourt, siehe: Morat.
Dufton (S. F.), Hydrazine d. Chinolins 100.
Dunbar (W.), Typhusbacillus u. Bacillus coli communis 105.
Dunnington (F. P.), siehe Kinney (W. J.). — Nachw. v. Brom, Chlor und Jod in derselben Mischung 663.
Dunnington (F. P.) u. Whitlock (T. C.), Tschernozem 438.
Dunstan (W. R.) u. Shepheard (W. F. J.), Identität v. Caffeïn u. Theïn u. die Rkk. v. Caffeïn mit Goldchlorid 895. 537.
Dunstan (W. R.) u. Carr (F. H.), Akonitalkaloide 655.
Dunstan (W. R.) und Dymont (T. S.), Isomerie d. Aldoxime 931.
Dunstan (W. R.) u. Harrison (E. F.), Akonitalkaloide 654.
Dupont (J.) und Jansen (H.), Kupferoxybromid 899.
Durand (L.), Huguenin & Co., Darst. blauer, grünblauer u. graublauer Farbstoffe aus Gallocyanin 287*. — Darst. blauer Farbstoffe aus Gallocyanin 288*. — Darst. einer neuen Base durch Kondensation von Tolidin mit Formaldehyd 999*.
Dvořák (V.), Verbesserter Diffusionsapp. 922.
Dvorkovitch, Analysen v. chinesischem Thee 283. 371.
Dybowski (J.) und Demoussy, Salze als Würze 615.
Dyer (B.), Anormale Milch 396.
Dyer (B.) u. Gilbard (J. F. H.), Vork. und Menge von freien Fettss. in Ölkuchen 515.
Dyes (L. G.), Elektrolytische Zugutemachung v. Erzen u. Hüttenprodukten, welche Silber und andere Metalle enthalten 144*.
Dymont (T. S.), siehe: Dunstan (W. R.).

Earp (A. G.), Ersatz v. O durch S 1007.
Earp (W. R.), Ersatzmittel für Kautschuk etc. 808*.
Easterfield (T. H.) und Sell (W. J.), Anhydroderivv. v. Citronen- und Akonitsäure 83.
Eber (W.), Ein chem. Merkmal d. Fäulnis 220.
Ebert (G.), Derivv. des Tolylantipyrins 1077.
Ebert (R.), Heber 289. — Kupfer- und Eisenblasen für den Laboratoriumsgebrauch 409.
Ebstein (W.), Verh. der Pentaglykosen im Körper 1073.
Eckstein (F.), Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril 92.
Eder (J. M.), Neue Banden und Linien im Emissionsspektrum d. Ammoniakoxygenflamme 242.
Eder und Valenta, Darst. von Diapositiven mittels Chlorbromsilbergelatineplatten 188. — Neue Linien im brechbarsten ultravioletten Emissionsspektrum d. metallischen Calciums 242. — Emissionsspektrum u. Nachweis d. Siliciums 765. — Linienspektrum d. Kohlenstoffes im Induktionsfunken 765. — Spektrum d. Bors 1057.
Effront (J.), Chem. Bedingungen d. Diastasewrkg. 356. — Anw. d. Fluoride in d. Gärungsindustrie 678. — Chem. Bedingungen d. Wirkung d. Diastase 945.
Egeling (C. G.), Bereitung von Nefsler's Reagens 135.
Ehrenfeld (C. H.), Mineralien von York Haven 851.
v. Ehrenwerth (J.), Produktion von Kohlen und Eisen auf der ganzen Erde ums Jahr 1890 869.
Ehrlich, siehe: Brieger.
Eichbaum (F.), Schmierseifen 190.
Eijkman (C.), Blutunters. in den Tropen 55. — Lichtgebende Bakterien 104. — Eiweifsbedarf d. Tropenbewohner 862.
Einhorn (A.), Dihydrobenzaldehydreaktion 732.
Einhorn (A.) u. Koneck de Norwall, Einw. von Brom auf das Dihydrobenzaldoxim 833.
Einhorn (A.) und Tahara (Y.), Konst. d. Anhydroecgonins 609.
Elbers (W.), Ätzen von Azorot 1031*.
Elbs (K.), Elektrolyse d. Trichloressigs. 296. — Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans 390. — Zweckmäfsigste Elek-

trisitätsquelle für chem. Laboratorien 410. — Elektrolytische Reduktionsprozesse 517.
Ellinger (A.), siehe: Marckwald (W.).
Ellis (W. H.), Milchanalyse in Canada 712.
Elten (M.), siehe: Seubert (K.).
Elworthy (H. S.), siehe: Pullmann (J.).
Embrey (G.), Milchprüfer 1090.
Emery (W. O.), siehe: Anschütz (R.).
Emich (F.), Nachw. d. Schwefels 794.
Emmens (S. H.), Konst. v. magnetischen Oxyden 403. — Nickelanalyse 665. — Nickelhaltiger Magnetkies 850.
Emmerich (R.), Tsuboi (J.) u. Steinmetz, Bakterientötende Eigenschaft des Blutserums 55.
Engelhardt, Hyänanchin 428.
Engler (C.), Viskosimeter 290. — Bldg. des Erdöls 404. — Engler (C.) und Dieckhoff (E.), Teerölseifenlsgg. 171.
Eppens (A.), siehe: Königs (W.).
Erdmann (E.), Darst. von Benzidin 782.
Erdmann (E.) und (H.), Darst. von p-Phenylendiaminmonosulfos. 71*. — Darst. v. Sultonfulfosäurefarbstoffen der Malachitgrünreihe 287*. — Darst. der (2,4)-Phenylendiamin-1-sulfos. 448*. — Darst. v. Jodrubidium 997*.
Erlenmeyer jun. (E.), Neue Phenylamidomilchs. aus Glykokoll und Benzaldehyd 88. — Kondens. d. Hippurs. mit Phtalsäureanhydrid und Benzaldehyd 1017. — Benzoylamidozimmtsäure 1018. — Benzoylamidophenylpropions. 1018.
Ernst (P.), Beziehung des Keratohyalins zum Hyalin 56.
Ernst (R.), Verbrennung von Kohle in Luft 373.
Etard (A.), Schmelzpunkt d. Lösungsmittel 74. — Formel d. Nikotins 157. — Löslichkeiten 557. — Aldehyd d. Terpene 648.
Ewald, Dulcin 1074.
Ewan (Th.) und Ormandy (W. R.), Messung d. Dampfdrucke v. Lsgg. 74.
Ewell (E. E.), u. Wiley (H. W.), Prodd. der Cassara 1035.
Exner (F.), Elektrochem. Unterss. 377.
Eyk, siehe: van Eyk.

Fähndrich (G.), Das Auer'sche Gasglühlicht 334.
Fahlberg, List & Co., Saccharin, Benzoësäuresulfinid [1027].
Fahrion (W.), Cholesteringehalt der Thrane 758. — Theorie d. Lederbildung 759. — Analyse d. flüss. Fette 863.
Fajans (A.), Pest. d. Salicyls. 444.
Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Darst. gemischter Disazofarbstoffe der Kongogruppe 240*. — Darst. v. Farbstoffen der Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe 240*. — Darst. von stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Alizarinreihe 240*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe für Druck u. Färberei 286*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe für Färberei u. Druck aus Amidophtals. 286*. — Darst. gelber Baumwollfarbstoffe aus Dehydrothio-p-toluidin und dessen Homologen 551*. — Darst. v. hydroxylreichen Farbstoffen d. Alizarinreihe 551*. — Darst. eines hydroxylreichen Farbstoffes d. Alizarinreihe 552*. — Darst. eines Schwefelsäureäthers d. Hexaoxyanthrachinons 552*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen 552*. — Darst. v. Sulfoss. d. stickstoffhaltigen Alizarinfarbstoffe 552*. — Erzeugung violetter, blauer, grauer bis schwarzer Azofarbstoffe auf d. Faser 871*. — Darst. einer Sulfos. d. stickstoffhaltigen Farbstoffs aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther 871*. — Darst. blauvioletter, blaugrüner bis schwarzer sekundärer Disazofarbstoffe aus 1,8-Dioxynaphtalinsulfoss. 871*. — Darst. v. Triphenyl-, bezw. Diphenylmethanfarbstoffen 1078*. — Darst. von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux 1079*. — Darst farbenbeizender Azofarbstoffe 1079*. — Darst. blauer bis grünblauer beizenfärbender, sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäure 1079*. — Darst. blaugrüner bis schwarzer, beizenfärbender, sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfos. 1079*. — Darst. graugrüner bis schwarzer, beizenfärbender, sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfos. 1080*. — Darst. blauschwarzer bis grünschwarzer, beizenfärbender, sekundärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfoss. 1080*. — Darst. v. Farbstoffen d. Rosanilinreihe 1080*. — Darst. v. Sulfoss. v. Farbstoffen der Rosanilinreihe 1101*. — Erzeugung bordeauxroter Primulinazofarbstoffe 1101*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Alizarinreihe 1101*. — Darst. von Dinitrodiphenylmethan 1101*. — Darst. v. Oxydationsprodd. d. Alizarins 1102*. — Darst. v. Sulfoss. d. Tetralkyldiamidodiphenylmethane 1102*.
Farbwerkwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. eines roten Azofarbstoffes auf der Faser 240*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Naphtoltrisulfosäuremonamid 240*. — Darst. von Camphopyrazolon 336*. — Darst. roter Farbstoffe v. saurem Charakter aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleins 447*. — Darst. d. Amids d. Eugenolessigs. 448*. — Darst. v. Phenylindoxazinen 871*. — Darst. v. Isochinolin 872*. — Darst.

v. Äthern d. m-Oxy-p-dialkylamidobenzophenone 872*. — Darst. eines gelben, basischen Farbstoffs der Akridinreihe 872*. — Darst. v. Oxyäthylmethylphenylpyrazolon 998*. — Darst. v. Dihydrodimethylphenylpyrazolon 998*. — Darst. eines chlorhaltigen Antipyrinabkömmlings 998*. — Darst. v. p-Äthoxyphenylmethylpyrazolidons 998*. — Darst. von β-Amidokrotonsäureanilid u. β-Methylamidokrotonsäureanilid 999*. — Darst. v. m-Amidobenzaldehyd 1102*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe mit einem α-Naphtylaminrest aus Dioxynaphtalindisulfos. 1102*. — Darst. grüner u. blaugrüner Farbstoffe aus d. Malachitgrünreihe 1103*. — Darst. des α-Nitroalizarins 1103*. — Darst. v. echtem Schwarz mit Alizarin auf Seide 1103*. — Darst. v. Triphenyl-p-rosanilin 1103*. — Darst. v. Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin 1103*. — Darst. eines Alizarinchinolins 1103*.

Fassbender (H. P.), Ammoniaksodafabrikation 867. 1049. 1096.

Fedorof (F.), Therapie d. Cholera asiatica 911.

Feist (F.), Abban d. Cumalinringes 934.

Fellrath (E.), siehe: Beckmann (E.).

Fermi (C.), Diastatische und Inversionsfermente 103.

Fermi (C.) u. Celli (F.), Tetanusgift 160.

Fernau (A.), Isocarbostyril 652.

Ferrati (E.), Unterscheidung d. Typhusbacillus vom Bacterium coli commune 359.

Ferratini (A.), Trimethyltetrahydrochinolin 309. — Unters. über das Tetrahydroisochinolin 310. — Siehe: Garelli (F.).

Ferratini (A.) und Garelli (F.), Verh. d. Indols u. seiner Derivv. zum Raoult'schen Gesetz 28.

Ferrau (J.), Eine neue chem. Eigenschaft d. Cholerabakterien 47.

Ferré (G.), siehe: Barthé.

Ferrier (C.), Best. d. Alkalisulfide im Glycerin d Seifenfabriken 142.

Fertsch (F. C.), siehe: Jacobson (P.).

Féry (E.), Unters. d. chem. Rkk. in einer fl. Masse durch d. Brechungsindex 247.

Fick (A.), Bedeutung d. Fettes in der Nahrung 616.

Field (E.), Rkk. v. Alkalihaloiden mit Blei- u. Wismuthaloiden 818.

Filehne (W.), Hypnal-Höchst 400.

Fileti (M.), Stereoisomere Isopropylphenylglykolss. 207.

Fileti (M.) und Cairola (E.), Derivv. d. Homoterephtals. 208.

Fileti (M.) und Cantalupo (A.), Darst. d. Zinkäthyls 297.

Filsinger (F.), Kaffeeglasur 952.

Finkelnburg, Variabilität d. Cholerabacillen 541.

Finkenbeiner (H.), siehe: Liebermann (C.).

Fischer (B.), Grundw. v. Kiel 702. — Unters. u. Beurteilung d. Süfsweine 906.

Fischer (B.), Sartori (A.), Runschke (G.) und Butter (F.), Fälschungen in Deutschland 266. 398. 622.

Fischer (E.), Amidoacetaldehyd 385. — Adonit 826. — Amidoacetaldehyd 828. — Eine neue Bildungsweise d. Isochinolins 881.

Fischer (I.), siehe: Winkler (F.).

Fischer (O.), Orthodiamine 525.

Fischer (O.) und Franck (E.), Ammoniumverbb. v. Azinen 524.

Fischer (O.) u. Heiler (O.), Oxydationsprodd. d. Orthodiamine 605.

Fischer (O.) und Hepp (E.), Indulingruppe 475.

Fischer (O.) und Junk (A.), Naphtazine 525.

Fischer (W.), siehe: Jacobson (P.). — Siehe: Conrad (M.).

Fischer (W. W.), Wasserfreie Oxals. 81.

Fittig (R.), Bromadditionsprodd. d. Angelikas. u. Tiglins. 149. — Umlagerungen bei d. ungesättigten Säuren 412.

Flaack (K.), Milchsterilisierung 706.

Fleischhauer (H.), Kondensation von Estern u. Nitrilen mittels Natriumäthylats 884.

Fleurent (E.), Zwei Verbb. v. Kupfercyanür mit alkal. Cyaniden 560.

Flint (E. R.) u. Tollens (B.), Oxycellulose u. Bornesit 420.

Flückiger (F. A.), Eigentümliches Verh. d. Chlfs. 660.

Fock (A.), Krystallograph-chem. Unterss. 927.

Förster (F.), Kupferacetatammoniak und Kupferacetatpyridin 100. — Stickstoffreiche Verbb. 606.

Foote (A. E.), Meteorstein v. Bath 1089.

de Forcrand, Hydrate d. Alkohole 205. — Zus. einiger wasserhaltiger alkal. Phenate 562. — Konst. d. wasserhaltigen, alkal. Phenate 648. — Alkal. Phenate 732.

Ford (S. A.), Rühr- u. Filtrationsapp. 1.

Forster (J.), Entw. von Bakterien bei niederen Temperaturen 144.

Forster (M. O.), siehe: Meldola (R.).

Forte (O.), Neue Derivv. d. Kresolglykols. 522.

Fortmann (G.), Methyl-o-amidobenzoës. 829.

Fortner, Derivv. d. Isochinolins 1069.

Fouqué (F.), Ein dunkler Glimmer vom Mont Dore 226.

Fox (F.), Kondensation d. Orthochlorbenzotrichlorids durch Metalle 834.

Fränkel (C.), Verh. d. Cholerabakterien auf Caviar 49.

Franck (E.), siehe: Fischer (O.).

François, Titrierung der Jodoformgaze 1093.
Frank (B.), Ernährung d. Kiefer durch ihre Mykorhizapilze 260.
Frank (O.), Resorption d. Fettes. 263.
Frankland (P. F.), Zers. d. Mannits und d. Dextrose durch d. Bacillus äthaceticus 46. — Reinigung d. W. 619. — Chemie u. Bakteriologie d. industriellen Gärungsprozesse 891.
Frankland (P. F.) und Appleyard (J. R.), Salze d. aktiven und inaktiven Glycerins. 560. 690.
Frankland (P. F.) u. Mac Gregor (J.), Ä. d. Glycerins. 820.
Frankland (P. F.) u. Ward (M.), Bakteriologie d. W. 45.
Freer (P. C.), Rkk. d. Acetessigesters u. d. Salicylsäureäthylesters 690.
Freer (P. C.) u. Higley (G. O.), Einw. von Metallen auf Salpeters. 719.
Fresenius (R.), Weinstatistik 676. — Trennung d. Strontians vom Kalk 796.
Fresenius (W.), Weinstatistik 676.
Freudenberg (A.), Nebenwrkg. d. Antipyrins 489.
v. Freudenreich (E.) u. Schaffer (F.), Reifung d. Emmenthaler Käses 706.
Freundler, Bemerkungen gegen Colson 417.
Freyer (F.) u. Meyer (V.), Entzündungstemperatur explosiver Gasgemische 457.
Freytag (F.), siehe: Kossel (A.).
Frič (J.), Behandlung der Polarisationsapparate 72°.
Friedel (C.), Rotationsvermögen d. Diaminsalze 16. — Stereochem. Bezeichnung 207. — Schwefelkrystalle in einem zersetzten Eisenkies 224. — Vorkommen von Diamant im Meteoreisen von Cañon Diablo 227. — Stereochemie 557. — Darst. d. Diamanten 625. — Meteoreisen vom Cañon Diablo 626.
Friedel (C.) u. Combes (A.), Einw. von Phenylhydrazin auf Derivv. d. Camphers. 308.
Friedheim (C.), Komplexe Säuren 467. — Kondensierte anorg. Säuren 927.
Friedländer (L.), Beurteilung von Pepsinen 574. — Pepsin 987. — Pepsinfrage 987.
Friedländer (P.), Rk. d. Phenolphtaleïns 521.
Friedmann (A.) u. Gattermann (L.), Einw. v. Senfölen auf aromatische Kohlenwasserstoffe 96.
Friedrich (A.) Vorbereitung v. Al-Gegenständen zum Lackieren 1030*.
Friedrichs, siehe Greiner.
Fritsch (M.), siehe: Buchner (E.).
Fritsch (P.), Acetalylphenyilharnstoff 648. — Synthese in d. Isocumarin- u. Isochinolinreihe 701. — Chlorierung des Acetons 772.
Fritz (H.), Beziehungen d. physikalischen u. chem. Eigenschaften d. chem. Elemente u. Verbb. 7.
Fritzweiler (E.), siehe: Paal (C.).
Fromm (E.), Phenyldithiobiuret 1015.
Frosch (P.), Diphtheriebacillus 658.
Frühling (R.), Analysen braunschweigischer Biere 72°.
Fruwirth (C.), Dreijährige Impfverss. mit Lupinen 989.
Fryer (A. F.), siehe: Kohn (Ch. A.).
Fuchs (F.), siehe: Kähler (M.).
Fuchs (O.), siehe: Zincke (Th.).
Fürbringer (P.), Erdnufsgrütze 895.
v. Fullon (H. B.), siehe: v. John (C.).
Fulmer (E.), Phosphate in Nebraska 855.
Funk (C.), Darst. von harten u. polierfähigen Gipsgegenständen 447*.

Gabriel (S.), Bedeutung d. Asparagins als Nahrungsstoff 362.
Gabriel (S.) u. Neumann (A.), Neue Synthese v. Isochinolinderivv. 259. — Derivv. d. Phtalazins u. Isoindols 832. — Umlagerung v. Phtalidderivv. in Abkömmlinge d. α-γ-Diketohydrindens 936.
Gamaleia, Verdauungsenzyme 947.
Gammarelli (P.), Best. d. Salpeters. 130.
Gane (E. H.), Analyse v. Ingwer 436. — Piperazin u. Phenokoll 1077.
Gantter (F.), Jodadditionsmethode 804. — Best. d. Jodzahl in Fetten u. Ölen 805.
Garcia (S. A.), Ptomaine 836.
Garelli (F.), siehe: Ferratini (A.).
Garelli (F.) u. Ferratini (A.), Phenanthren als Lösungsmittel bei d. Best. d. Molekulargewichts nach Raoult 920.
Garrod (A. E.), Hämatoporphyrin im Harne 799.
Garzino (L.), Triphenylpiperazin 213. 783. — Druckregulator 681.
Gascard (A.), Wachs d. Schellacks 844.
Gasselin, Einw. v. Borfluorid auf Trimethylborat 149.
Gassmann (A.), Bromwasserstoff 771.
Gattermann (L.), siehe: Friedmann (A.). — Siehe: Hartmann (C.). — Siehe: Stockhausen (F.). — Siehe: Tust (K.).
Gattermann (L.) und Koppert (C.), Elektrolytische Reduktion d. Nitrobenzols zu p-Amidophenol 518.
Gautier (A.), Tabaksrauch 159. — Ampelochromss. 429. — Phosphate animalischen Ursprungs 1083.
Gautier (H.), siehe: Moissan (H.).
Gawrylow (S.), siehe: Schuchow (W.).
Gebek (L.), Fettextraktion 1093.
Gebek (L.) u. Stutzer (A.), Schüttelapparat 762.

Geigy (J. R.) & Co., Darst. blauer Triphenylmethanfarbstoffe aus d. Disulfos. d. Tetramethyldiamidodiphenylmethans 288*. — Darst. zweier p-Amidophenoldisulfoss. 448*. — Darst. blauroter schwefelhaltiger Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen 760*.
Gelder, siehe: van Gelder.
Genth (F. A.), Bleivitriol 1084.
Genvresse (P.), Brenztraubensäureäthyläther 600. — Dichloräther 600.
Georgescu (M.), Schwefligsäureester d. aromatischen Reihe 302.
Gérard (E.), Neue Verbb. d. Daturins. 10.
Gerber (N.), Acidbutyrometrie 233.
Gerhard (F.), Best. d. Eisens im Brunnenwasser 366.
Germano (E.), Bacillus membranaceus amethystinus mobilis 47.
Germano (E.) u. Maurea (G.), Typhusbacillus 659.
Gerock (J. E.) u. Skippari (F. J.), Der Sitz d. Alkaloide in Strychnossamen 37.
Gerrard, Verbesserte Fehling'sche Lsg. 445.
Gesellschaft für chemische Industrie, Darstellung beizenfärbender basischer Farbstoffe aus Pyrogallol und Amidophenonderivv. 287*. — Darst. v. Trioxyazobenzol-m- u. p-carbons. 1000*. — Dioxynaphtoëmonosulfons. 1028*. — Erzeugung schwarzer Farbstoffe auf der Wollfaser 1031*. 1032*.
Gewerkschaft Messel, Darst. v. Sulfonss. aus Harzölen 912*.
Ghira (A.), Kryoskopisches Verh einiger Acetate schwacher Basen 810.
Gibbs (W.) u. Reichert (E. T.), Wrkg. konstitutionell verwandter chem. Verbb. auf d. tierischen Organismus 264.
Gibson (H. B.), Entw. v. Stickstoff während d. Fäulnis 481.
Gibson (J.), Beryllium 512.
Giefsler (R.), Lokalisation d. Oxals. in d. Pflanze 743.
Gigli (T.), Zers. d. Oxalsäurelsgg. 11.
Gilbard (J. F. H.), siehe: Dyer (B.).
Gilbert (J. H.), siehe: Lawes (J. B.).
Gill (A. H.), Gelöster Sauerstoff 662. — Schwierigkeit d. Trennung d. Sauerstoffs vom W. 662. — Best. d. freien und d. Albuminoidammoniaks bei der Wasseranalyse 663. — Kondensation d. o-Chlorbenzalchlorides durch Metalle 828.
Giltay (E.), Kartoffelkrankheit 440.
Giustiniani (E.), Verbb. d. Äpfels. und Fumars. mit aromatischen Aminen 256. 696.
Giorgis (G.), Best. des Chroms im Stahle 442.
Girard (A. Ch.), siehe: Müntz (A.).
Girres, siehe: Chevallot.
Gladky (F.), Sauerstoff als zufällige Ursache d. schlechten Qualität v. Schmiedeeisen 544.
Gladky (P.), Best. d. Sauerstoffs in Eisensorten 440.
Gladstone (J. H.), Rkk. v. Ferrisalzen mit Sulfocyaniden 251. — Best. d. Molekularrefraktion u. Dispersion 555.
Glaser, Weinstatistik 677.
Glaser (Ch.), Trennung d. Eisenoxyds v. Thonerde 134.
Glasgow (A. G.), Karburiertes Wassergas 680.
Glendinning (T. A.), Salze d. Brauereiwässer 756.
Glücksmann (K.), Quantitative Best. d. Phosphorsäure 663. — Fundamentalanschauungen d. theoretisch. Chemie [1025.]
Gobantz (A.), Silbererzvorkommen auf d. Insel Milos 954.
Godlewski, Nitrifikation 1082.
Göhlich (W.), Codeïn 656.
Göpel (F.), Widerstandsfähigkeit d. Aluminiums gg. W. 251.
Gössmann (C. A.), Fütterungsversuche mit Ochsen 72°.
Goetze (R.), Stoffwechsel 892.
Görtz (A.), siehe: Lellmann (A.).
Goldberg (A.), Glühverl. u. Erwärmungszahlen d. Trasse 854.
Goldmann (F.), Die im Jahre 1892 in d. Arzneischatz neu eingeführten chem. Substanzen 659.
Goldschmidt (V.), Goniometer mit zwei Kreisen 919. — Lötrohrbeschläge auf Glas 970. — Phosgenit 992.
Gomberg (M.), Trimethylxanthin 853.
Gonnard (F.), Basalt vom Puy de Montaudon 1088.
Gooch (F. A.) und Browning (P. E.), Best. v. Jod in Haloidsalzen durch die Einw. v. Arsens. 856.
Gooch (F. A.) u. Phinney (J. I.), Best. v. Rubidium 132.
Goyder jun. (G.), siehe: Rennie (E. H.).
Graf & Co., Behandlung v. Holz- oder Steinkohlenteerölen 192*.
Graff (W.), Nachw. v. fremden Fetten im Wollfett 504. 963.
Graffenberger (L.), Veränderungen, welche der Abschluſs d. Lichtes in der chem. Zus. d. tierischen Organismus hervorruft 58.
Graftiau (J.), Extraktionsapp. für die Best. d. Fette 228.
Graham (J. C.), Künstl. Geysire 1086.
Grandke (H.), Rieselfelder von Berlin 114.
Grandmougin (E.), siehe: Michel (O.). — Siehe: Nölting (E.).
Granger, Kupferphosphid 204.
Grassi-Cristaldi (G.), Fumaroide und maleïnoide Struktur einiger Santoninderivv. 40. 788. — Oxydationsprodd. d.

Santononss. 42. — Einw. v. Chlorwasserstoff auf die Santonone 788.
Grawitz (E.), Blutunterss. 163.
Gray (A. D.), siehe: Hooker (S. C.).
Grebe, Kohlenfund in d. Eifel 955.
Grebe (C.), Azofarbenspektra 279.
Green, Kupfersalze als Desinfektionsmittel 838.
Green (A. G.), Unters. von Kohlenteerfarbstoffen 586.
Greene (W. H.) und Wahl (W. H.), Fabrikation v. Mangan 867.
Gréhant (N.), Die geringste Menge von Kohlenoxyd, welche durch Benutzung eines Vogels als physiologisches Reagens noch nachgewiesen werden kann 584.
Gréhant (N.) und Martin (E.), Opiumrauch 159.
Greiner u. Friedrichs, Neue Gasentwicklungsapparate 682. — Neue Wasserstrahlluftpumpe 913.
Greshoff (M.), Saponinpflanzen 215.
Griffin (R. B.), Gewinnung von Wollfett 1104*.
Griffiths (A. B.), Hermerythrin 55. — γ-Achroglobin 55. — Farben einiger Insekten 158. — Ptomaine aus Harnen bei Rose und Kindbettfieber 159.
Griggi (G.), Nachw. v. Wasserstoffsuperoxyd 131.
Grindley (H. S.) und Jackson (C. L.), Derivv. d. Chloranils 644.
Griner (G.), Synthese d. Erythrits 877.
Grittner (A.), Zerstörung d. Lokomotivfeuerbüchsen 908.
Grofser (P.), Trachyte u. Andesite des Siebengebirges 497.
v. Grofsmann (O.), Oxydationsprodukte d. Behenols. 820.
Gruber (M.), Mikromyces-Hofmani 482.
Gruber (M.) u. Wiener (E.), Cholerastudien 48.
Grützner (B.), siehe: Poleck (Th.).
Guareschi (J.), Hydropyridinverbindungen 699.
Gucci (D.), siehe: Cannizzaro (S.)
Gucci (P.), Derivv. des Phenylendiamins 1015.
Günther (H.), siehe: Zincke (Th.).
Guérin (G.), Nachw. des Harnalbumins mit Hilfe d. Chroms. 859.
Guglielmo (G.), Quecksilberpumpen 1. — Dampfspannungen d. Lsgg. v. Schwefel u. Phosphor in Schwefelkohlenstoff 6.
Guichard, Polarimetrische Prüfung der Gummiarten 471.
Guillot, Best. d. Caffeïns 865.
Gutbier & Co., Darstellung v. Indigküpe 1104*.
Guttmann (O.), Salpetersäurekondensator mit Wasserkühlung 543. — Fabrikation d. Salpeters. 904. — Tolypyrin 844.
Guyot (A.), siehe: Haller (A.).

H. Die therapeutisch verwerteten Toxine u. das Cancroin 175.
Hadfield (R. A.), Legierungen v. Eisen u. Chrom 963.
Hägele (E.), Berichtigung 606.
Häussermann (C.), Elektrolytische Reduktion d. Nitrobenzols 422. 517.
Haga (T.), siehe: Divers (E.).
Hagemann (C. Th. L.), Einwirkung von Methylenjodid auf Natracetessigester 930.
Hagemann, Dittler & Co., Darst. v. Zellstoff 1104*.
Hahn (A.), Topas v. Japan 992. — Topas v. Neusüdwales 992.
Hahn (M.) u. Nencki (M.), Die Eck'sche d. unteren Hohlvene u. d. Pfortader 430.
de Hailes (A. J.), Anormale Milch 396.
Halenke, Weinstatistik 676.
Hall (J. A.), Nitroderivv. v. Phenolphtaleïn 563.
Haller (A.), Funktion d. Camphers. 480.
Haller (A.) u. Brancovici (E.), Azobenzolcyanessigester 879.
Haller (A.) u. Guyot (A.), Benzoate u. m-Nitrobenzoate v. Diazoamidobenzol u. p-Diazoamidotoluol 568. — Neue Derivv. d. Phenolphtaleïns u. d. Fluoresceïns 695.
Hallopeau (L. A.), Analyse des Magensaftes 589.
Hamburger (H. J.), Einfl. von Säure u. Alkali auf defibriniertes Blut 260.
Hamel Roos, siehe: Van Hamel Roos.
Hamlet (W. M.), Vergiftung mittels Büchsenkonserven 397.
Hammerschlag (A.), Hydrämie 162.
Hammerschlag (S.), Trional als Schlafmittel 909.
Hampe (W.), Arsen- u. Antimongehalt oberharzer Erze 401. — Eine krystallisierte Speise 402.
Hanausek (T. F.), Saponinsubstanz in d. Kornradesamen 101. — Safranbestäubung 398.
Handy (J. O.), Schwefel in Kohle u. Koks 630.
Hankin (E. H.), Alexine im Organismus 260.
Hankin (E. H.) u. Wesbrook (F. F.), Albumosen und Toxalbumine des Milzbrands 47.
Hanko (W.), Mineralwässer v. Kerö 1045.
Hannén (F.), Einfl. d. physikalischen Beschaffenheit d. Bodens auf die Diffusion d. Kohlens. 848.
Hanriot u. Richet (Ch.), Chloralose 434.
Hansen (E. Ch.), Unterss. aus d. Praxis d. Gärungsindustrie 329. — Neue Verss., das Genus Saccharomyces zu streichen 481. — Krankheiten im Biere 756.
Hansen (J.), Wrkg. d. Düngens u. Eggens d. Wiesen 847.
Hanson (C.), Extraktion schädlicher Substanzen aus Wolle 192*.

Hantzsch (A.), Rhodanaceton 85. — Stereoisomerie bei asymmetrischen Hydrazonen 423. — Substanzen mit Doppelbindung zwischen Stickstoff u. Kohlenstoff 937. — Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime 938.
Harnack (E.), Giftfestigkeit d. Igels gg. Cyankalium 264. — Zus. d. menschlichen Schweifses 429.
Harnack (E.) u. Remertz (J.), Schwefel- u. Stickstoffausscheidung im Hundeharn 841.
de la Harpe (Ch.), siehe: Reverdin (F.).
Harris (Ch. E.), Diamine 525.
Harrison (E. F.), siehe: Dunstan (W. R.).
Hart (F.), siehe: Arnst (Th.).
Hartley (W. N.), Ursprung d. Farbe 76. 506. — Spektra leichtflüchtiger Metalle 279. 580.
Hartley (W. N.) u. Ramage (H.), Manganborat 252. 512.
Hartmann (A.), siehe: Liebermann (C.).
Hartmann (C.) und Gattermann (L.), Verseifung v. Phenoläthern und Säureäthern 256.
Hartmann (G.), Derivv. d. d-Mannoheptonsäure 20.
Hartog (P. J.) u. Sims (W. E.), Thionylbromid 509.
Hartwich (C.), siehe: Beckurts (H.).
Hausdörfer (A.), siehe: Bischoff (C. A.).
Hausser (J.) und Müller (P. Th.), Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen 28.
Headden (W. P.), Legierungen v. Zinn u. Eisen 205. — Zinnkies 1084.
Heaton (C. W.), Anormale Milch 396.
Heaton (R.), Ein Lot für Aluminium 996*.
Heerwagen (R.), Vaccine zur Prüfung d. Wirksamkeit v. Desinfektionsmitteln 742.
Heberdey (P. P.), Krystallisierte Schlacken v. Raibl 124.
Hébert (A.), Gärung d. Düngers 271.
v. Hebra (H.), Wrkg. d. Allylsulfocarbamids 22.
Hedebrand (A.), Veränderungen d. Brotes beim Schimmeln 223.
Heermann (P.), Derivv. d. p-Amidonaphtoläthers 213.
Hefford (G.), siehe: Cohen (J. B.).
Heide, siehe: Van der Heide.
Heider (A.), Wirksamkeit der Desinfektionsmittel bei erhöhter Temperatur 45.
Heilborn (E.), Kritischer Koeffizient 3.
Heinzerling (Ch.), Gewinnung v. Zink auf nassem Wege 285*. — Gewinnung v. Benzol 1104*.
Helbig, Selbstreinigung oder Entgiftung im Boden 948.
Helbing (H.) und Passmore (F. W.), Nachw. v. fremden Fetten im Wollfett 142. 670. — Malzextrakt und seine Bestandteile 399. — Phenacetin u. Sulfonal 709. — Pepsinfrage 987.
Held (A.), Kondensation d. Acetylcyanessigester mit Phenol 880.
Hell (G.) & Co., Beurteilung d. offizinellen Chinintannates 270.
Helmhacker (R.), Vork. d. Kohlen im Kaukasus 70.
v. Helmolt (H.), Doppelfluoride 463.
Hempel (W.), Anw. d. Natriumsuperoxyds zur Analyse 500.
Henderson (J. B.), siehe: Dittmar (W.).
Hendrixson (W. S.), siehe: Hill (H. B.).
Hennig (A.), Tolysal 844.
Henrich (F.), siehe: Jacobson (P.).
Hensgen (C.), Transportgefäfse für Schwefelsäureanhydrid 813.
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Hering (C. A.), Gewinnung d. Antimons auf nassem Wege 283.
Herles (F.), Best. d. W. in der Füllmasse 232.
Hermens (R.), siehe: Michaelis (A.).
Herrenschmidt, Verarbeitung v. Kobalterzen 284.
Herrmann (O.), Sektion Pulsnitz u. Radeberg 1043.
Herter u. Smith, Ausscheidung v. Harnsäure 60.
Herty (Ch. H.), Doppelhaloide v. Blei u. Kalium 719.
Herz (F. J.), Fälschungen in Deutschland 1039. — Kuhpocken 705.
Herzfeld (A.), Wasserbest. im Rohzucker 666.
Herzig (J.), Quercetin und seine Derivv. 653. 654. — Methylbrasilin 654.
Herzig (J.) u. v. Smoluchowski (Th.), Konst. d. Fisetols 653. — Formel des Quercetins 654.
Hess (N.), Verdauung und Resorption d. Kohlehydrate 433.
Hess (W.), Untersuchung v. Knochenmehl, Fleischmehl u. phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Düngemitteln 583.
Hesse, Milchsterilisierung 397.
Heumann (K.), Triphenylmethanfarbstoffe 1031*.
Heumann (K.) u. Bachofen (F.), Verh. d. Indigos beim Erhitzen mit Alkalien 532.
Heussler (F.), siehe: Lorenz (R.).
Heycock (C. T.) und Neville (F. H.), Isolierung einer Verb. von Gold u. Kadmium 203. — Erniedrigung der Erstarrungspunkte von Cd, Bi und Pb in Legierung mit anderen Metallen 205.
v. Heyden Nachf. (F.), Darst. v. α-Oxyuvitins. 336*. — Bismutum salicylicum basicum 987. — Darst. von Verbb. aus Chloral und Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen 1000*.
Higley (G. O.), siehe: Freer (P. C.).

Hildebrandt (H.), Hydrolytische Fermente 357.
Hilgard (E. W.), Bildungsweise d. Alkalicarbonate in der Natur 437. — Best. d. Kaliums 795.
Hill (H. B.) und Hendrixson (W. S.), Chlorsulfobrenzschleimss. 821.
Hill (H. B.) und Jennings (W. L.), Prodd. d. trockenen Destillation v. Holz 822.
Hill (R. T.), Eisenglanz und Martit 1084.
Hillebrandt (W. F.), Urandioxyd 925. — Isomorphie v. Thonerde u. Urandioxyd 925.
Hiller (A.), Solveol 106.
Hiller-Bombien (O.), Geoffroyarinden 36.
Hinman (B. C.), Maßanalytische Best. d. Zinks 444. 665.
Hinrichs (G.), Kritische Reduktion d. Best. von Stas über das Kaliumchlorat 193. — Best. d. Atomgewichtes d. Bleies durch Stas 634. — Berechnung d. Atomgewichte 809. 920.
Hinsberg (O.), Einige Benzolsulfamide 26.
Hirsch, Motorische Funktionen d. Hundemagens 432.
Hirschfeld (F.), Bedeutung d. Eiweißes für die Ernährung d. Menschen 790.
Hirschsohn (E.), Reaktion auf Cineol 503. 667. — Carbols. u. Holzteer in W. löslich zu machen 661. — Darst. von Kresolum crudum solubile und Pix Pini solubilis 750.
Hirzel (H.), Adeps Lanae. Reines neutrales Wollfett 574.
Hittorf (W.), Elektromotorische Kräfte galvan. Kombination 241.
Hjelt (E.), Zerfallen einer Weißgußaluminiumlegierung 204.
Hobbs (W. H.), Rosenfarbener Kalk 991.
Hodgkinson (W. R.), Magnesiumverb. d. Diphenyls 942.
Hodgkinson (W. R.) u. Coote (A. H.), Einw. v. Phenylhydrazin auf Mono- und Dicarbonsäuren bei hohen Temperaturen 389.
Hodgkinson (W. R.) u. Limpach (L.), Methoxyamido-1:3-dimethylbenzol 24. 524. — Konst. und physikalische Konstanten bei d. aromatischen Verbb. 715.
Höfer (H.), Entstehung d. Erdöls 128.
Höland (R.), Best. des Schwefels in fl., organ. Substanzen 441.
Hönig (M.), Aufarbeitung der Strontianrückstände 672.
Hörlin (J.), siehe: Königs (W.).
Hoffmann (G. C.), Geologie v. Canada 1087.
Hoffmann (K.), siehe: Claus (A.).
Hoffmann (L.) u. (E.), Darst. v. Thymacetin 999*.
Hofmann (K.) und Krüss (G.), Einw. v. Kohle auf Salzlsgg. seltener Erden 462.
Hofmann (P. W.), Darst. reiner Salicylsäure 71*.
Hogg (P. W.), Ferrosilicium u. Siliciumroheisen 448. — Einfl. v. Aluminium auf die Kohle in Eisenkohlelegierungen und das spez. Gew. von reinem Ferroaluminium 905.
Hohmann (C.), siehe: Nernst (W.).
Holde (D.), Unters. von Kautschukwaren 866.
Holdermann (E.), siehe: Vulpius (G.).
Hollemann (A. F.), Kalibest. 319. — Best. des Kalkgehaltes in Thomasphosphatmehl und in anderen Phosphaten 796.
Hollrung (M.), Einfl. der dem Boden zu Düngungszwecken einverleibten Kalisalze auf die Rübennematode 437.
Holm (J. Ch.), Analyse von Brauwässern 906. — Jörgensen (A.).
Holt (A.) und Baruch (J.), Einw. der Schwefels. auf Behenols. 877.
Hooker (S. C.) und Gray (A. D.), Dibrom-β-lapachon 699.
Hood (J. J.) und Salamon (A. G.), Fabrikation von Cyanverbb. 190*.
Hoogewerff (S.) u. van Dorp (W. A.), o-Cyanbenzoës. 88. — Bildg. v. Amidoss. aus d. Anhydriden zweibasischer Säuren 565. — Isoimide d. Camphers. 566.
Hooker (S. C.), Umwandlung von p- in o-Chinonderivv. 572.
Hooker (S. C.) u. Gray (A. D.), Dibrom-β-lapachon 573.
Hoppe-Seyler (F.), Magengärung 61. — Kolorimetrische Doppelpipette 291.
Horbaczewski (J.), Nucleïns. 787.
Horn (F. M.), Unters. einer Hektographenmasse 963.
Hornberger (R.), Mineralstoffgehalt der Buchel und deren Becherhülle 361.
Hosäus (H.), β-Oxynaphtoës. vom F. 216° 835
Houdaille (F.) und Semichon (L.), Durchlässigkeit d. Bodens 271.
Houzeau (A.), Nachw. v. Margarine in d. Butter 1094.
Hubbell (C. H.), Darst. v. Mineralwolle 808*.
Huber (A.), siehe: Arthus (M.).
Hünicke (H. A.), Verhüttung zinkhaltiger Bleisilbererze 964.
Hugounenq (L.), Toxikologische Reaktionen 369. — Unters. über den Durchgang von Caseïnlsgg. durch Porzellan 838.
Huguenin, siehe: Durand (L.).
Hummel, Beständigkeit d. Farben 548.
Hummel (J. J.), siehe: Liechti (L.).
Hunt (A. E.), Aluminium 512.
Hunt (Ch.), Gasreinigung 679.
Huntington (O. W.), Meteoreisen von Stutsman 279. — Pallasite 279.

Huppertsberg (R.), siehe: Throbach (K.).
Hurter (F.), Kokstürme 908.
Hutchinson (W.), Darst. von Eisen und Stahl 808*.

Ichon und Lombard, Plötzliche Entwicklung v. Schlagwettern in d. Gruben v. Bességes 808°.
Igelström (L. J.), Friedelit 125. — Melanostibian 953.
Ikuta (M.), m-Amidophenol u. seine Derivate 520.
v. Ilosvay (L.), Saroltaquelle 1045.
Imhoff, Fälschung d. Essigs durch Mineralss. 282.
Inostranzeff (A.), Primäre Lagerstätte d. Platins im Ural 623.
Ipsen (C.), Verhalten des Strychnins im Organismus 161.
Irisawa (T.), Milchsäure im Blute und Harne 63.
Iritzer (S.), siehe: Strache (H.).
Isaac (J. F. V.), siehe: Cross (C. F.).
Istrati (C.), Analyse eines rauchlosen Pulvers 335. — Seesalz von Rufsland 404.
Italie, siehe: Van Itallie.

Jaccard (P.), Entwicklung der Pflanzen 1035.
Jackson (C. L.), siehe: Grindley (H. S.).
Jacobi (F.) und Stöhr (C.), Homoconiin (α-Isobutylpiperidin) 944.
Jacobi (H.), Birotation u. Hydrazonbildg. bei einigen Zuckerarten 18.
Jacobson (P.), Reduktionsprodd. v. Azoverbb. 885.
Jacobson (P.), Fertsch (F. C.) und Fischer (W.), Reduktionsprodd. von Azoverbb. 831.
Jacobson (P.), Henrich (F.) u. Klein (J.), Reduktionsprodd. v. Azoverbb. 831.
Jäger (H.), Ätiologie d. infektiösen fieberhaften Ikterus 163.
Jaffé (B.), Laboratoriumsapp. 409.
Jakowski, Chem. Prozefs in den Eingeweiden d. Menschen 431.
v. Jaksch (R.), Phosphorvergiftung 489. — Vergiftung durch Benzosol 910.
Jakubowitsch (W.), Chem. Zus. d. embryonalen Muskeln 744.
James (J. W.), Sicherheitsthermoregulator 915.
Janda (F.), Feuerungs- und Röstgase in Idria 182.
Jannettaz (E.), Fortpflanzung d. Wärme in Krystallen 148. — Pyrenäischer Granat 224. — Schwarze Smaragde führender Kalk v. Muso 225.
Jannettaz (P.), Die auf d. Oberfläche v. Krystallen erzeugten elektrischen Figuren 952.
Jansen (H.), siehe: Dupont (J.).
Japp (F. R.) und Murray (T. S.), Synthese v. Oxazolen aus Benzoin und Nitrilen 646.
Jaquet (A.), Wrkg. mäfsiger Säurezufuhr auf Kohlensäuremenge, Kohlensäurespannung u. Alkaleszenz d. Blutes 110.
Jaubert (G. F.), Naphtols. 572.
Jawein (G.), Stickstoffumsatz 488.
Jean (F.), Best. d. Mangans in seinen Erzen 665. — Best. d. freien Schwefels. im Leder 670. — Analyse d. Blenden 855. — Best. d. Trockensubstanz in d. Weinen 960.
Jean (J.), Einfl. d. Antiseptika auf Milch 1036.
Jehn (K.), Wasserkalk 1097.
Jennings (W. L.), siehe: Hill (H. B.).
Jensen (A.), siehe: Wislicenus (W.).
Jentys (E.), Bildg. u. Verlust an Ammoniak bei d. Fäulnis tierischer Entleerungen 116.
Joannis (A.), Schmelzung d. kohlensauren Kalkes 200. 250.
Jörgensen (A.) u. Holm (J. Ch.), Reinigung d. Hefe durch Flufss. u. Fluoride 678. 868.
Jörgensen (S. M.), Konst. d. Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen 340.
Joffre, Aufnahme d. Phosphors. durch die Wurzeln d. Pflanzen 841.
v. John (C.) u. v. Fullon (H. B.), Roheisen u. Ferromangan 753. — Metalle u. Fabriksprodd. 754. — Brennmaterialprobe 758.
Johnson (G. S.), Fehlerquelle in d. Elementaranalyse 662.
Johnstone (A.), Ein einfaches chem. Experiment 8.
Johnstone (W.), Flüchtige Fettss. der Butter 15. — Fremde Fette in d. Butter 631*.
Johnston-Lavis (H. L.), Tiefbohrung bei Ponticelli 277.
Jolles (A.), Best. d. Phosphors. in basischen Schlacken 663. — Zuckerbest. im Harn 668. — Entfärbungsverss. an Bernsteinöl 944.
Jolles (M.), Filtrationsfähigkeit d. patentierten Wasserfilters „Puritas" 166. — Zentrifuge im Dienste d. Harnunters. 815. 580.
Joly (A.), Ammoniakalische Derivv. d. Rutheniumsesquichlorids 252. — Physikalische Eigenschaften d. Rutheniums 684.
Joly (A.) u. Leidié (E.), Atomgewicht d. Palladiums 513.
Joly (A.) u. Vèzes (M.), Metallisches Osmium 717.
Jones (A.), Elektrischer Galmei 403.

Jones (H. C.), Gefrierpunkt sehr verdünnter Lsgg. 458. — Best. d. Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlsgg. 715.
Jones (L. M.), siehe: Thorpe (T. E.).
Jones (W. J.), siehe: Stone (W. E.).
Jordan (S.), Flüchtigkeit des Mangans 925.
Jürgens (B. H.), siehe: Van Deventer (Ch. M.).
v. Jüptner (H.), Best. d. Aluminiums im Ferroaluminium 665.
Juillard (P.), Türkischrotöle 185.
Jumeau (P. L.), Stickstoffhaltige Düngemittel 578.
Jung (C.), Unterss. über Bakterien d. Zahncaries 946.
Junk (A.), siehe: Fischer (O.).

K., Gewinnung d. Nebenerzeugnisse bei d. Koksfabrikation 333.
K. (J.), Maßanalytische Best. d. Schwefels. 581.
Kähler (M.), Neuer Trockenschrank 73.
Kähler (M.), Martini u. Fuchs (F.), Verbrennungsofen 998*.
Kämmerer (E.), Fälschungen in Deutschland 266.
Kämmerer (E.), Schmidt (G.) u. Löffler (A.), Fälschungen in Österreich-Ungarn 622. 898.
Kahlbaum (C. A. F.), Darst. v. reinem Amylen 997*.
Kalle & Co., Darst. d. (1.3) α-Naphtolsulfos. 287*. — Darst. v. o-Tolylrosindulin 1053*. — Rosindulinsulfos. 1054*.
Karplus (J. P.), Entwickelung v. Schwefelwasserstoff u. Methylmerkaptan durch ein Harnbakterium 484. — Pikrinsäurevergiftung 488.
Kartulis (S.), Unterss. über d. Verh. d. Tetanusgiftes im Körper 360.
Kast (A.), Sulfonalwrkg. 265.
Kastle (J. H.), Zers. v. Silberchloracetat 295.
Katuchi (Y.), Cordierit 275.
Kauffmann (H.), siehe: Auwers (K.).
Kayser (E.). Weinhefen 838.
Kebler (L. F.), Nachw. v. Chlor, Brom u. Jod in ders. Mischung 365.
Kehrer (E. A.) u. Kleberg (W.), Furfurallävulinss. 601.
Kehrmann (F.), Komplexe anorgan. Säuren 469. 927. — Siehe: Messinger.
Kehrmann (F.) u. Messinger (J.), Alkylierte o-Diamine 210. — Konst. d. Nitrosoazokörper 211. — Oxydationsprodd. alkylierter o-Diamine 829.
Keiler (A.), Saprol 890.
Keller (A.), Schüttelvorrichtung zur Extraktion von Superphosphaten 554.
Keller (C. C.), Best. d. Emetins 285. 322.
Kellner (O.), Kozai (Y.), Mori (Y.) u. Nagaoka (M.), Düngungsverss. mit Reis 273.
Kemmerich (E.), Glykogengehalt d. südamerikanischen Fleischextraktes 897.
Kemp (J. F.), basisches Ganggestein v. Hamburg, Sussex County 1088.
Kenngott (A.), Turmaline 1043.
Kerkhoff (Fr.), siehe: Oddo (G.).
Kern & Sandoz, Darst. einer Mischung v. β-Naphtylamin u. β-Naphtolsulfos. 72*. — Darst. v. Hexamethyltriamidotriphenylmethan aus Auramin 240*.
Kern (S.), Chromgußstahl 181.
Kestner (P.), Gleichzeitige Fabrikation v. Ätzbaryt u. Alkalichromaten 181.
Kestner (P.), siehe: Blattner (G.).
v. Keussler (E.), Best. d. Stickstoffs in Nitrocellulose 318.
Khondabachian, Ameisens. in Trauben u. den Weinen 183.
Kinney (W. J.), Wenger (W. H.) und Dunnington (F. P.), Analyse v. Waschpulver 549.
Kipping (F. S.), Reduktionsprodd. v. Dimethyldiacetylpentan 254. 515. — Synthese v. Hydrindon 392. — Einw. von Phosphorsäureanhydrid auf Fettss. 721. — Keton d. Dimethylpimelins. 824. — Schmelzpunkte v. Verbb. ähnlicher Konst. 971. — Siehe: Armstrong (H. E.).
Kipping (F. S.) u. Pope (W. J.), Sulfonderivv. d. Camphers 584.
Kirchmann (W.), Silberalaun 377.
Kirman (W.), siehe: Thorpe (T. E.).
Kischner (N.), Wrkg. v. Natrium auf Epichlorhydrin 384. — Hydrogenisation d. Benzols 519.
Kistermann (C.), Wert d. Nylander'schen Probe 444.
Kjellberg (N.), Verh. d. Phosphors im Hochofenprozeß 181. 671.
Klages (A.) u. Knoevenagel (E.), Eine Bildungsweise d. Stilbens 699.
Klaudy (J.), Verh. d. Aluminiums zu Quecksilbersalzen 201.
Kleberg (W.), s. Kehrer (E. A.).
Kleiber (A.), Best. d. schwefligen Säure im Wein 581.
Klein (E.), Anticholeravaccination 946.
Klein (J.), Santonin 39. 101. 259. 1025. — Santoninoxim u. Santoninoxymss. 657. — Siehe: Jacobson (P.).
Klimont (J.), Nachw. u. Best. v. Neutralfett im Mineralöl 995.
Klingemann (F.), Kondensation v. Benzaldehyd mit Desoxybenzoin 882. — Acetanhydrocitronens. 930. — Kondens. v. Desoxybenzoin mit Aldehyden u. Ketonen 1018. — Diphenylessigs. 1020. — Natürlich nark. N-haltige SS. 1035. — Best. v. C u. N in org. Verbb. 1045.
Klobbie (E. A.), siehe Van Bemmelen (J. M.).

Klug (F.) u. Olsavsky (V.), Einfl. der Muskelarbeit auf d. Ausscheidung der Phosphors. 791.
Knapp (F.), Erwiderung auf die „Glossen etc." von v. Schröder u. Pässler 680.
Knight (F. C.), Maßanalytische Best. v. Blei 666. 798.
Knights (J. W.), Portlandzement 997*.
Knoevenagel (E.), siehe Klages (A.).
Knoevenagel (E.) u. Weifsgerber (R.), Raumisomere Benzamarone 698. — Benzylidendesoxybenzoïn 698.
Knorr, siehe: Behring.
Knorr (L.), Pyrazolinreaktion 386.
Knorr (L.) u. Duden (P.), Pyrazolderivv. aus ungesättigten Säuren u. Hydrazinen 386. — Isomerie d. Diphenylpyrazole u. d. Pyrazolderivv. 419.
v. Knorre (G.), Verwendung v. Nitroso-β-naphtol in d. quant. Analyse 1092.
Kobert (R.), Saponin 32. — Saponinin 156. — Die wirksamen Bestandteile im Rhizoma filicis maris 269.
Koch (A.), Verschluſs- u. Lüftungseinrichtungen für reine Kulturen 740. — Fortschritte in der Lehre von den Gärungsorganismen [1101].
Kochs (W.), Analyse d. Kuhdüngers ausschliefslich d. Jauche 274.
Köhler (H.), Darst. v. Pikrins. 999*.
Köhler (K.), Typhusbacillus 360.
Köhler (R.), Darst. u. Anw. d. Aluminiums 873.
Köhler (W. H.), Carbols. und Carbols.-Präparate [1052].
König (G.), Protopin 984. — Chelerythrin 984.
König (G.) u. Tietz (W.), Alkaloide d. Wurzel v. Sanguinaria canadensis 785. 983.
Königs (W.), Oxydationsprodd. d. Apocinchens 888.
Königs (W.) u. Eppens (A.), Campherphoron 888.
Königs (W.) u. Hörlin (J.), Sulfocamphyls. 943.
Königs (W.) u. Wagstaffe (E.), Kondensationen v. Chloral u. Butylchloral mit Aceton u. Acetophenon 732.
Könyöki (A.), Butterverfälschung 804. — Macedonisches Bier 868. — Künstl. gefärbte Teigwaren 896.
Koepp (R.) & Co., Darst. v. Phenylglykokoll 71*.
Köster (A.), siehe: Beckmann (E.).
Kötz (A.), Abkömmlinge d. Dichlorchinazolins 701.
Kohlrausch (F.), Leg. v. Natriumsilikaten 74.
Kohn (Ch. A.) u. Fryer (A. F.), Ursache d. roten Färbung v. Phenol 695.
Kohrer (F.), Desinfizierende Wrkg. d. Dermatols 45.
Kolb (J.), Deaconprozeſs 178.
Kolisch (R.) u. Pichler (K.), Morbus Addisonii 912.
Kolotov (S.), Salzmasse des Schwarzen Meeres 405.
Kondakow (J.), Zus. d. käuflichen Amylens 383. — Dimethylallen 635. — β-Chlorcrotons. 637.
Koneck de Norwall, s.: Einhorn (A.).
de Koningk (L.), Best. d. Oleïns 139. — Nachw. d. Ammoniaks mit Neſsler'schem Reagens 795.
Konowaloff (D.), Elektrische Leitfähigkeit v. Lsgg. 505.
Koppert (C.), siehe: Gattermann (L.).
Kosmann (B.), Kämmererit 126. — Zus. d. ungarischen Rohpetroleums 227. — Übersicht über d. Mineralien d. Staſsfurter Steinsalz- u. Kaliumsalzlagers 624. — Entwässerung d. Kupferhydroxyds 926.
Kossel (A.), Nucleïns. 787. — Dulcin 1074.
Kossel (A.) u. Freytag (F.), Bestandteile d. Nervenmarks 56.
Kossel (A.) u. Raps (A.), Selbstthätige Blutgaspumpe 913.
Kossowitsch (P.), Durch welche Organe nehmen die Leguminosen den freien Stickstoff auf 613.
v. Kostanecki (S.), s. Dreher (E.).
Kottmayer (G.), Natrium chloroborosum 170.
Kozai (Y.), siehe: Kellner (O.)
Kr., Gärung in d. Hefenzelle 42.
Krannhals (H.), Wachstum d. Kommabacillen 540.
Kranz, Darst. v. Fluoralkali aus Kieselfluoralkali 632*.
Krapiwin (S.), siehe: Selinsky (N.).
Krause, Blaugefärbte Zellen in d. Kleberschicht v. Roggenkörnern 50.
Krawkow (N. P.), Stoffwechsel im tierischen Organismus 262.
Kreis (H.), Butterunterss. 138. — Modifikation d. Reichert-Meifsel'schen Methode 234. — Siehe: Schatzmann (P.).
Kresling (K.), Darst. u. Zus. d. Malleïns 742.
Krieger (J.), Zers. d. Zuckers während d. Gärung 482.
Kromer (N.), Convolvulaceenglykoside 310. — Glykosid der Ipomoea pandurata M. 427.
Kronberg (H.), Best. d. Molekulargröfse aus d. Verdunstungsvermögen 507.
Krückeberg (F.), Benzolazocyanessigäther 212.
Krüger (R.), Konservierungsmittel 436.
Krüger (S.), Wachstum u. Virulenz d. Bakterien 484.
Krüfs (G.), Unterss. d. seltenen Gadoliniterden 381. — Elektrolyse v. Lsgg. seltener Erden 382. — Verh. d. Gadoliniterden gg. Anilin u. gg. salzsaures

Anilin 462. — Erbinerde 925. — Bildg. v. Sulfosalzen d. Vanadins 927. — Siehe: Hofmann (K.).
Krüss (G.) u. Loose (A.), Verh. d. Gadoliniterden gg. Kaliumchromat 462.
Krüss (G.) u. Schmidt (F. W.), Doppelhalogenverbb. d. Goldes 717.
Krug (W. H.), Best. v. Furfurolhydrazon 861.
Kühling (O.), Einw. v. o-Amidoditolylamin auf d. Verbb. d. Alloxanreihe 732.
Kühling (O.), siehe: Liebermann (C.).
Kühn (J.), Bodenunters. 229. — Gründüngung 1081.
Kühne (W.), Albumosen u. Peptone 312.
Kuenen (J. P.), Gemische v. Kohlens. u. Chlormethyl 506.
Kürsteiner (C.), Best. d. Gesamtalkaloide in d. Chinarinden 137.
Kuhn (F.), Hefegärung 102.
Kulisch (P.), das Nachreifen d. Äpfel 272. — Vorlauf, Preſsmost u. Nachdruck 755.
Kunz (G. F.), Gemmen u. Edelsteine d. Ver. Staaten 900.
Kurbatow (D.), Vorkommen d. Leinöls. in tierischen Fetten 383.
Kuthe (M.), siehe: Wallach (O.).
Kux (H.), Gasvolumetrische Best. organ. Säuren u. d. Jods. 800.
Kynaston (J. W.), Behandlung d. Abgase bei d. Wiedergewinnung des S 1095.

Laar, siehe: Van Laar.
Lachaux (L.), Indikator für d. Alkalität v. Säften u. Sirupen 667.
Lachaume (L.), Anw. d. zweifachschwefligs. Kalks in d. Zuckerfabrikation 1049.
Lacroix (A.), Axinit d. Pyrenäen 66. — Einschlüsse d. Trachyte des Mt. Dore 494. — Vulkanische Gesteine v. Martinique u. Saba 495.
Ladenburg (A.), Isoconiin 538. 890.
Lafont (J.), siehe: Bouchardat (G.).
Laib, Weinstatistik 677.
Lalieu (A.), Best. d. Trockensubstanz bei chemisch-pharmazeutischen Präparaten 667. 958.
Lampe (O.), siehe: Michaelis (A.).
Lançon (M. H.), Aluminiumlot 1030*.
Landauer (J.), Anfänge d. Lötrohranalyse 955.
Landois (L.), Brütapp. 688. — Ausmittelung v. Kohlenoxydgas im Blute 958.
Landsteiner (K.) s.: Bamberger (E.).
Lang, Best. d. Fettgehaltes d. Milch nach Weifs 960.
Lang (H. O.), Systematik der Eruptivgesteine 499.
Langbein (H.), siehe: Stohmann (F.).
Langen (E.), Zuckerraffination ohne Nachprodd. 591.
Langermann, Bakteriengehalt v. sterilisierter u. aufbewahrter Nahrung 946.
Lapraik (W.), Absorptionsspektra einiger Chromverbb. 817.
Laquer (B.), Sicherste u. schnellste Eiweifs- u. Zuckerprobe 235.
Laspeyres (H.), Vorrichtung am Mikroskope zur raschen Umwandlung paralleler Lichtstrahlen in konvergente 919.
Lassar-Cohn, Säuren d. Rindergallen 614. 789.
Laudenheimer (R.), Ausscheidung d. Chloride bei Carcinomatösen 162.
Lauder (A.), siehe: Dobbie (J. A.).
Laudin (J.), siehe: Svalander (E.).
Laurent (E.), siehe: Schlösingfils (Th.).
Lawes (J. B.) u. Gilbert (J. H.), Stickstoffquellen d. Leguminosen 429.
Lea (M. C.), Silber 203. — Silberchlorid 203. — Best. u. Entwässerung d. Silberoxyduls 342. — Schwefels. Silberoxydul 342.
Lean (B.) u. Bone (W. A.), Verh. von Äthylen bei d. Explosion mit weniger als seinem eigenen Volum Sauerstoff 79.
Léandre, Fälschung d. Weizenmehls 898. — Unters. d. Mehle 1049.
Lebedew (J.), Elaidins. 638.
Le Bel (J. A.), Stereochem. Formel d. Weins. 416. — Der Dimorphismus des Dimethylaminchloroplatinats 690.
Lecco (M. T.), Fälschungen in Serbien 398.
Le Chatelier (A.), Dioptas 1086.
Le Chatelier (H.), Schmelzung d. kohlensauren Kalkes 200. — Bildungswärme d. Aragonits 594.
Lechleitner (H.), Dioritische Gesteine Tirols 496.
Lecoq de Boisbaudran, Samarium 771. 817.
Ledden-Hulsebosch, siehe: Van Ledden-Hulsebosch.
Leduc (A.), Spez. Gew. d. Kohlenoxyds u. Atomgewicht d. Kohlenstoffes 197. — Neues System d. Atomgewichte 593.
Léger (E.), Mafsanalytische Best. d. Alkaloide 137. — Darst. v. Bromwasserstoff 193. — Das Radikal Benzoyl in organ. Verbb. 232.
Lehmann (K. B.), Hygienische Untersa. über Bleichromat 1036.
Lehmann (K. B.) u. Nufsbaum (Ch.), Best. d. Mauerfeuchtigkeit 165.
Lehmann (V.), Einw. v. Benzoylchlorid auf Ammoniak 28.
Leicester (J.), Leuchten v. Gasflammen 76.
Leidié (E.), siehe: Joly (A.).
Leins (H.), siehe: Brunner (H.).
Lejeune (L.), siehe: Ducretet (E.).
Lellmann (E.) u. Görtz (A.), Affinitätsgröfsen d. Basen 1010.
Lellmann (E.) u. Mayer (N.), Nitro- u.

amidobenzylierte Basen 257. — Bildg. v. Azogruppen 258.
Lellmann (E.) und Schliemann (J.), Affinitätsgrößen d. Säuren 1059.
Lemoine (G.), Lsgg. v. Ferrichlorid und Ferrioxalat 1007. — Zers. d. Oxals. durch Ferrisalze 1057.
Lengfeld (F.) u. O'Neill (E.), Californisches Petroleum 500.
Lengfeld (F.) u. Stieglitz (J.), Derivv. v. Stickstoffhalogenverbb. 824.
Lenoble (E.), Rk. d. Kupfersalze 719.
Lenormand (C.), Eisenchlorobromid 1006.
Lenz (W.), Rk. v. Cocaïn u. Pilocarpinsalz mit Calomel 586.
Leonardi (A.), siehe: Mazzara (G.).
Leonhardt (A.) & Co., Darst. blauer, basischer Farbstoffe 286*. — Überführung v. Rhodaminfarbstoffen in gelbere Farbstoffe durch Oxydationsmittel 448*. — Darst. v. Orangefarbstoffen 1054*.
Lepierre (Ch.), Atomgewicht d. Thalliums 716.
Lépine (R.), Das Peptosaccharifikationsvermögen d. Blutes u. d. Organe 613.
Lépine (R.) u. Metroz, Best. d. Saccharifikationsvermögens d. Organe für Pepton 746.
Lesage u. Mascagne, Bakteriologische Studie über Cholera 839.
Lescoeur (H.), Unterss. über d. Dissociation von Salzhydraten und analogen Verbb. 455. — Reinigung arsenhaltigen Zinks 463.
Leuch (E.), Milch 897.
Leudet, siehe: Wurtz (R.).
Lewkowitsch (J.), Glycerin 411. — Analyse v. Fetten 668.
Lezé (R.), Abscheidung d. Mikroorganismen durch Zentrifugalkraft 358.
Lidow (A.), Löslichkeit v. stearinsaurem u. palmitinsaurem Blei in Äther 637. — Elaidinrk. 667.
Liebermann (C.), Optisches Drehungsvermögen d. Zimmtsäuredibromids 528. — Krystallthiophen 881.
Liebermann (C.) u. Bistrzycki (A.), Einw. d. Ammoniaks u. d. Hydrazins auf Opian- u. Phtalaldehyds. 737.
Liebermann (C.) u. Hartmann (A.), Optisch aktive Zimmtsäuredibromide 887.
Liebermann (C.) u. Finkenbeiner (H.), Optisch aktives Zimmtsäurechlorid 887.
Liebermann (C.) u. Kühling (O.), Hygrinoxim 889.
Liebermann (C.) u. Sachse (H.), Konst. d. Truxillsgg. 887.
Liebermann (L.) u. Székely (S.), Best. d. Fettgehaltes d. Milch 802.
Liebreich (O.), Keratin 264. — Adeps lanae 1040.
Liebscher, Bekämpfung d. Kartoffelkrankheit durch Kupfervitriol 117.
Liebschütz (M.), Analyse d. Dynamite 589.
Liechti (L.) u. Hummel (J. J.), Beizen v. Wolle mit Chrom 907. 1098.
Liesenberg (C.) u. Zopf (W.), Froschlaichpilz 104.
Liesegang (R. E.), Physikalische Entw. 757. — Tonen 868. — Reifen d. Bromsilbergelatine 966. — Physikal. Entwicklung 1051.
Likiernik (A.), siehe: Schulze (E.).
Lilienfeld (L.) u. Monti (A.), Mikrochem. Lokalisation d. Phosphors 50. 260.
Limpach (L.), siehe: Hodgkinson (W. R.).
Limpricht (H.), Nitrososulfonss. 800.
Linck (G.), Hercynit aus dem Veltlin 854.
v. d. Linde (A.), siehe: Zincke (Th.).
Lindet, Phosphatdünger 436.
Linebarger (C. E.), Darst. u. Konst. v. Paraanthracen 349. — Anw. d. Friedel-Crafts'schen Rk. auf Synthesen in der Anthracenreihe 850. — Dissociation von Salzen in ihre Ionen durch Krystallw. 379. — Löslichkeit v. Triphenylmethan in Benzol 519. — Hydrate d. Mangansulfats 1062.
Lindgren (W.) u. Melvillle (W. H.), Sodalithsyenit 1087.
Lindner (R.), Benzylderivv. d. Nitroso-β-benzylhydroxylamins 1009.
Linge, siehe: van Linge.
List, siehe: Fahlberg.
Litthauer (S.), Substantive Baumwollfarbstoffe aus Diamidophenanthrenchinon 907.
Liversidge (A.), Ggw. v. Magnetit in Mineralien oder Gesteinen 126.
Ljubawin (N. N.), Verteilung v. Calcium u. Magnesium in d. Natur 511.
Löbell (G.), siehe: Vis (G. N.).
Löffler, Nachw. d. Cholerabakterien im W. 741. — Klärung d. Abwässer 949. — Tonnenabfuhrsystem in Greifswald 949.
Löffler (A.), siehe: Kämmerer (E.).
Löhndahl (H.), Schwefelwasserstoffapparat 2.
Löw (O.), Ein Bacillus, welcher Ameisens. u. Formaldehyd assimilieren kann 47. — Bakterientötende Eigenschaft d. Blutserums 55. — Bedeutung d. Kalk- und Magnesiasalze in d. Landwirtschaft 577.
Löw (O.) u. Bokorny (Th.), Chemie d. Proteosomen 215.
Löwinson-Lessing (F.), Zus. d. Eruptivgesteine 276.
Löwy (R.), Tetramethoxyldiphtalyl 1068.
Lohnstein (H.) u. Dronke (F.), Einfl. d. Salzbrunner Oberbrunnens auf d. Zus. d. Harnes 160.
Lombard, siehe: Ichon.

Long (J. H.), Amerikanisches Terpentinöl 835.
Lonnes (C.), App. zum Trocknen 969.
Loomis (E. H.), Best. v. Gefrierpunktserniedrigungen 1003.
Loose (A.), siehe: Krüss (G.).
v. Lorenz (N.), Fehlerquelle bei d. Best. d. Phosphors. mit Magnesiamixtur 319. — Verh. d. Eiweifskörper gegen konz. Jodwasserstoffs. 480.
Lorenz (R.), Glühofen für sehr hohe Temperaturen 453.
Lorenz (R.) u. Heusler (F.), Flüchtigkeit d. Mangans bei hohen Temperaturen 463.
Lorenzen (J.), siehe: Bamberger (E.).
Lossen (K. A.), Gesteine des Spiemonts u. Rosenbergs 276.
Lovén (J. M.), Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Brenztraubens. 514.
Low (A. H.), Best. d. Alkalien in Silikaten 664. — Best. v. Mangan in Erzen 665. — Best. d. Bleies 666.
Low, siehe: v. Schulz.
Lowe (C.), Fabrikation v. rohem Aceton 190*.
Lowe (W. F.), Anormale Milch 396.
Luckow (C.), Unterschwefligsaures Natrium und übermangansaures Kalium 315.
Lüdecke (C.), Gesteine von Böden der Muschelkalkformation in der Gegend v. Göttingen 492.
Lüdecke (O.), Die isopleomorphe Gruppe der Mesotype 274.
Lüdtke (F.), Cicuta virosa 747.
Lüdy (F.), Sumatrabenzoë 751.
Lüpke (R.), Demonstration chemisch-technologischer Prozesse 922.
Lumière (A.) u. (L.), Photographische Eigenschaften d. Cersalze 716.
Lunge (G.), Ein Universalgasvolumeter 1. — Formel d. Chlorkalks 382. 924. — Natürliche Soda 400. — Rolle d. Chlorcalciums bei d. Weldonprozefs 670. — Taschenbuch d. Soda-, Pottaschen- und Ammoniakfabrikation [1027].
Lunge (G.) u. Pret (C.), Darst. v. Chlor mittels Braunstein u. Salpeters. 590.
Lunge (G.) u. Schmid (E.), Einw. von reiner u. nitroser Schwefels. u. Salpeters. auf verschiedene Bleisorten 177. — Best. eines Sauerstoffgehaltes im Blei 367.
Lungwitz (M.), Gase im Verdauungsapp. bei d. Kolik d. Pferde 278.
Lupton (N. T.), Einfl. d. Zers. org. Substanz auf natürl. Phosphate 846.
Luzi (W.), Graphitoid 490. — Aufbereitung v. Graphit 633. — Ursache der schwarzen Farbe d. Steinkohlen und Anthracite 853. — Graphit u. Graphitit 899.
Lyte (F. M.), Darst. v. Chlor 996*.
Lyte (F. M.) u. (C. H.), Darst. v. Chlor 996*.

Mac Bryde (J. B.), Zus. d. Baumwollpflanze 744.
Macfarlane (Th.), Anw. von Chrysotilfaser bei d. Unters. org. Substanzen 959.
Mac Gregor (J.), siehe: Frankland (P.).
Mach (E.), Universalklärpulver 546.
Mach (E.) u. Portele (K.), Gärung von Trauben- u. Äpfelmost 218. — Verhältnis, in welchem sich Alkohol und Hefe während d. Gärung bilden 218. — Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen in Traubenmosten 219. — Gesamts. und Glycerin während d. Gärung u. Lagerung d. Weine 219. — Abnahme d. Farbstoffgehaltes beim Lagern d. Weine 219. — Zus. v. Apfel- u. Birnensorten 219.
Mackenzie (J. E.), siehe: Perkin (A. G.).
Mackenzie (J. K.), Absorptionsgefäfs für Schwefelbest. 956.
Maclaurin (R. C.), Auflsg. von Gold in einer Lsg. v. Cyankalium 926.
Märker (M.), Phosphorsäuredüngung der Zuckerrüben 117. — Citrat- u. Molybdänmethode 501. — Direkte Stickstoffbest. im Chilisalpeter 501. — Prüfung d. Aufschliefsungsverfahrens d. Thomasphosphate mit Salzs. u. Schwefels. 502.
Magnanini (G.), Einw. v. Acetylaceton auf Bromaceton 932. — Einfl. d. Bors. auf d. elektr. Leitfähigkeit 1003.
Magnus-Levy (A.), Verdaulichkeit der Milch und d. Brotes 615.
Majert (W.) und Schmidt (A.), Piperazin 656.
Malbot (H.) und (A.), Rotationsvermögen d. Traubenmoste 590.
Malenchini (V.), Ptomaïne im Käse 397.
Maljean, Analyse v. grünem Kaffee 283.
Mallet (J. W.), Relative Massen d. Atome d. chem. Elemente 378. 506.
Manasse (O.), Umwandlung d. Nitrosocamphers in Camphersäureimid 535.
Mangin (L.), Anw. d. Rutenrots in der Pflanzenanatomie 788.
Mann (C.), Absorptions- u. Waschapp. 764.
Mansfeld (M.), Fälschungen in Österreich-Ungarn 266. — Dialyse d. Honigs 805.
Maquenne (L.), Darst. v. Perjodäthylen 149. — Darst. d. Acetylens 469. — Der Heptin d. Perseïts 469. — Identität des Kohlenwasserstoffs C_7C_{14} aus Perseït mit Heptanaphten 689.
Marais (J. T.), siehe: Thiele (J.).
Marchetti (G.), Kryoskopisches Verh. d. wss. Lagg. d. violetten u. grünen Chromchlorids 201. — Hydrogenation des 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrasols 207. — Neue Pyrazolderivv. 207. — Hydrogenation d. 1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrasols und

d. 1-Phenyl-3-5-dimethylpyrazols 207. — Siehe: Balbiano (L.).
Marchis (L.), Mischungen v. Ä. u. W. 594.
Marchlewski (L.), Ursprung d. verschiedenen Farben d. Salpeters. 9. — Sulfidschwefelbestimmungsmethoden 315. — Siehe: Schunck (E.).
Marckwald (W.) u. Ellinger (A.), Ein Deriv. d. Amidoacetals 385.
Mariani (G.), Reduzierende Wrkg. ranziger Fette u. d. Schweineschmalzes auf Silbernitrat 370.
Mariottini (A.), siehe: Raimondi (C.).
Markownikoff (W.), Heptanaphtens. 88. — Siehe: Reformatsky.
de Marneffe (G.), Hopfentreber 184.
Marouby, Nachw. v. fremden Stoffen u. Farbstoffen im Wein 325.
Martini, siehe: Kähler (M.).
Marsh (J. T.), siehe: Brock (J.).
Marshall (W.), siehe: Purdie (T.).
Martin (E.), siehe: Gréhant (N.).
Martin (S.), Pathologie des Milzbrandes 220.
Martins (F.), Salzsäurebest. des Mageninhaltes 856.
Marpmann (G.), Käsegärung und Käsepilze 658.
Mascagne, siehe: Lesage.
Masson, Wirksame Bestandteile d. Bryoniawurzel 845.
Masson (C.), Fälschungen in Belgien 622.
Mathet (L.), Amidolentwickler 966.
Mathĕus (J.), Gewinnung v. Spiritus aus Torf 546.
Matignon (C.), Funktionen d. Hydurils. 152. — Thermische Unters. über die Harnstoffderivv. 344. — Mehrbasische Ureïde u. Harns. 692. — Hyduril- und Desoxyamalins. 773. — Ureïde 826. — Ein neues Diureïd d. Oxyalylmalons. 878. — Siehe: Berthelot.
Matthews (Ch. G.), Einflufs einiger Salze der Brauwässer 868.
Matthey (E.), Metallurgie d. Wismuts 545.
Maumené (E.), Allgemeine Theorie der chem. Wrkgg. 461.
Maurea (G.), siehe: Germano (E.).
Maurel (E.), Wrkg. d. Cocaïns auf das Blut 161. — Wrkg. d. Tuberbelbacillus u. d. Tuberkulins 748.
Maxwell (W.), Phosphor und Lecithine 842.
Mayer (A.), Atmungsintensität v. Schattenpflanzen 485. — Erzeugung v. Eiweifs in der Pflanze 485.
Mayer (N.), siehe: Lellmann (E.).
Mayrhofer, Weinstatistik 675.
Mazzara (G.), Asymmetrischer Dibenzylthioharnstoff 647.
Mazzara (G.) u. Leonardi (A.), Acetylnitrocarbazol 347. — Carbazol 570.
Medicus, Weinstatistik 677.
Meerburg (J. H.). Permeabilität v. Niederschlagsmembranen 1001.
Meimberg (F.), siehe: Bamberger (E.).
Meister (H.), Ester d. m-Oxyuvitins. 604.
Melander (Y.), Schwankungen im Fettgehalte d. Milch 435.
Meldola (R.), Einw. v. salpetriger Säure auf 1-α-Amido-2-β-naphtol 393.
Meldola (R.) u. Desch (C. H.), Gleichkernige Triderivv. d. Naphtalins 98.
Meldola (R.) u. Forster (M. O.), Darst. v. Dinitro-α-naphtylamin 536.
Melikoff (P.) und Schwalbe (Ch.), Meteorit v. Grofsliebenthal 627.
Melville (W. H.), siehe: Lindgren (W.).
Melzi (G.), Gesteine d. westl. Orobicazuges 277.
de Mendoza (J. H.), Düngungsverss. bei Tabak 632°. — Düngungsversuche bei Gerste 632°.
Mente, Reines Wollfett 661. — Nachw. v. fremden Femden im Wollfett 963.
Mercalli (G.), Laven d. Stromboli 902.
Merck (E.), Adonit 344. 692. — Champacol 348. 699. — Beziehungen zwischen Atropin, Apoatropin u. Belladonin 350. 702. — Hyoscyamin 351. 702. — Pseudohyoscyamin 351. — Berberinum carbonicum cryst. 352. 702. — Alkaloide aus Corydalis cava 352. 702. — Hydrastinum bitartaricum crystallisatum 353. 702. — Veratrinum crystallisatum 353. 702. — Zus. d. Hydrargyrum thymolo-aceticum 366. — Antispasmin 845.
Meslans (M.), Einw. v. Fluorwasserstoff auf Alkohole 206. — Best. d. Fluors in Leuchtgas 663.
Mesnard (E.), Bildg. d. Riechstoffe in d. Blumen 54. — Lokalisierung der fetten Öle beim Keimen der Samen 485. — Riechstoffe d. Orchideen 743.
Messinger (J.) und Kehrmann (F.), Darst. v. neuen stickstoffhaltigen Basen aus Brenztraubensäure und alkylierten o-Diaminen 71*. — Siehe: Kehrmann (F.).
Metroz, siehe: Lépine (R.).
Metzner (R.), siehe: Ditte (A.).
Meyer (A.), Best. d. Emetingehaltes der Radix Ipecacuanhae 960. 1048.
v. Meyer (E.), Zur Erinnerung v. C. W. Scheele 241.
Meyer (L.), Spektrophotometrische Unters. d. Salze aromatischer Basen 811.
Meyer (P.), Bromierung des Phenylhydrazins 25.
Meyer (R.), Verbb. d. Phtals. mit Phenolen 523.
Meyer (R.) und Saul (E.), Fluoresceïngruppe 256.
Meyer (V.), Substitution aliphatischer Säuren 80. — Explosionstemperatur v. Gasgemischen 714. — Siehe: Cathcart jun. (W. R.). — Siehe: Freyer (F.).

Meyer (V.) u. Petrenko-Kritschenko (P.), Einw. v. Brom auf Chloräthyl und über Butanderivv. 83.
Michael (A.), Konst. v. Natriumacetessigester 12. — Unterss. über Alloisomerie 243. — Hypothesen Le Bel-van't Hoff u. Wislicenus 245. — Beziehungen ungesättigter u. gesättigter Fettss. 246. — Alloisomerie 685.
Michael (A.) u. Tissot (G.), Addition v. Chlor zu mehrbasischen ungesättigten Fettss. 243.
Michael (R.), p-Xylidin 389.
Michaelis (A.), Thionylamine 977. — Thionylamine der aromatischen Reihe 1011. — Synthesen mittels Natriumphenylhydrazin 1065.
Michaelis (A.) u. Hermens (R.), β-Succinylphenylhydrazid 830.
Michaelis (A.) u. Lampe (O.), Phenylpyrazolidin 1065.
Michaelis (A.) u. Siebert (H.), Einw. v. Phenylchlorid auf Säureamide 1067.
Michaelis (A.) u. Storbeck (O.), Thionyldiäthylhydrazin 606. — Thionylamine d. aliphatischen Reihe 979. — Einw. d. Thionylchlorids auf Benzylamin 980.
Michaud (G.) u. Tristan (J. F.), Zucker v. Agave americana 21.
Michel (L.), Darst. d. Granats u. Titanits 67. — Mineralien aus d. Umgegend v. Thiviers 226. — Darst. v. Rutil 226. — Einige Mineralien der Malines 275. — Bamle 852.
Michel (O.), siehe: Nölting (E.).
Michel (O.) und Grandmougin (E.), Acetylverbb. d. 2,1-Amidonaphtols 98.
Michel-Lévy (A.), Neues Vorkommen v. Andalusit 224.
Michel-Lévy und Munier-Chalmas, Verschiedene Formen d. Aggregierung beim Quarz 225.
Mijers (J.), Formel d. Chlorkalks 462. — Konst. des Chlorkalks 716.
Micko (K.), Butterprüfung 803.
Millar (J. H.), siehe: Tilden (W. A.).
Miller (A. K.), Einwrkg. von Brom auf Toluol 87.
Miller (O.), Best. d. Indigotins im Indigo d. Handels 140.
Mills (W.), Bleichen, Desodorisieren und Reinigen v. Fetten u. Ölen 192*.
Minguin (J.), Bromalbornylate 1022.
Minkowski (O.), Ursachen d. Milchsäureausscheidung nach d. Leberexstirpation 894.
Minunni (G.), Struktur d. aliphatischen isomeren Oxime 342.
Miolati (A.), Sulfocyanacetamid u. Isothiohydantoin 640.
Mitscherlich (A.), Verbrennungspunkt 553. 683.
Mixter (W. G.), Verh. d. Holzkohle gg. Halogene, N, S u. O 1061.
Mode (A.), Bulbocapninum hydrochloricum 894.
Möhlau (R.), Färben v. Quarzsand 1097.
Möller (H.), Zellkern u. Sporen d. Hefe 43. — Dimorphismus d. Wurzelknöllchen d. Erbse 107.
Mörner (K. A. H.), Nachw. v. Nucleoalbumin im Harn 135.
Möslinger, Weinstatistik 676.
Mohr (B.), Oxydation v. Eisenoxydulsalzlsgg. 71*.
Mohrberg (C.), Cephalanthin 428.
Moissan (H.), Opiumrauch 153. — Einw. hoher Temperaturen auf Metalloxyde 198. — Neuer elektrischer Ofen 291. — Schnelle Darst. v. Chrom und Mangan 558. — Darst. des Uraniums 559. — Darst. von Kohlenstoff unter starkem Drucke 624. — Meteorit vom Cañon Diablo 625. — Vorkommen v. Graphit, Carbonados u. mikroskop. Diamanten in d. blauen Erde v. Cap 626. — Analyse der Asche d. Diamanten 849. — Neue Eigenschaften der Diamanten 850. — Graphit 852.
Moissan (H.) und Gautier (H.), Spez. Wärme d. Bors 1061.
Moissan (H.) u. Violle (J.), Ein elektrischer Ofen 761.
Moitessier (J.), siehe: Bertin-Sans (H.).
Moldenhauer (C.), Extraktion d. Goldes 1030*.
de Molinari, Fälschungen in Belgien 267.
Molisch (H.), Nachw. von maskiertem Eisen 857.
Mond (L.), Darst. v. Chlorkalk 371.
Monfet (L.), siehe: Petit (A.).
Montemartini (C.), Rk zwischen Hydroxylaminsalzen u. Nitriten 15. — Serpentin v. Borzanasca 276.
Monti, Reduktionserscheinungen nach d. Tode 262.
Monti (A.), siehe: Lilienfeld (L.).
Moody (G. T.), o-Xylolsulfonss. 388. — Phenetolsulfonss. 388.
Moody (H. R.), siehe: Talbot (H. P.).
Moore (V. A.), siehe: Smith (Th.).
Moraht (H.) u. Wischin (C.), Osmium 464.
Morat u. Dufourt, Verbrauch d. Glykogens d. Muskeln während d. Thätigkeit dieser Organe 615.
Morgan (J. J.), siehe: Parry (J.).
Morgenstern u. Pawlinow, Best. der Phosphors. im Weine 503.
Mory (Y.), siehe: Kellner (O.).
Morrell (R. S.), siehe: Ruhemann (S.).
Morris (G. H.), Glykase 837. — Siehe: Brown (H. T.).
Morris (G. H.) u. Wells (J. G.), Unterbrochene Gärung 548.

Morrison (J.), Handelswert d. Schwefelsäure 543.
Morse (F. W.), Anormale Butter 895.
Moschatos (H.) u. Tollens (B.), Verbb. d. Hexamethylenamins 417.
Moschek (A.) u. Brunner (A.), Rauchschwacher Sprengstoff 631*.
Moses (A. J.) u. Wells (J. S. C.), Schnelle qualitative Unters. v. Mineralsubstanzen 956.
Mühlhäuser (O.), Geschichte d. Magdalarots 965.
Müller (J. A.), Best. d. beim Eindampfen v. Wein hinterbleibenden Rückstandes 141. — Weifswein und Rotwein 329. — Acidität d. Weines 440.
Müller (K.), Eisenreaktion mit Ferrocyankalium 1046.
Müller (M.) u. Ohlmer (F.), Schnitzeltrocknung 754.
Müller (P. Th.), Phtalcyanessigäther 941.
Müller (P. Th.), siehe: Hausser (J.).
Müller (R.), α-Phenylzimmts. 833.
Müller (Th.), Einw. der Chloride zweibasischer Säuren auf Natriumcyanessigäther 84.
Müntz (A.) u. Coudon (H.), Ammoniakalische Gärung d. Erdbodens 847.
Müntz (A.) und Girard (A. Ch.), Vergleichende Verss. über d. Wert stickstoffhaltiger organ. Düngemittel 72°. — Stickstoffverluste in d. Düngern 270. 577.
Muir (W.), Gewinnung v. Zinn 996*.
Muirhead (A.), siehe: Abel (J. J.).
Munier-Chalmas, siehe: Michel-Lévy.
Munk (J.), Eiweifsarme Nahrung 1072.
Murga, Fälschungen in Spanien 622. 898.
Murray (K. S.), siehe: Brins Oxygen Company, Limited.
Murray (T. S.), siehe: Japp (F. R.).
Musaio (G.), Best. der im Trinkw. gel. Gase 1.
Muttelet, Camphoron 480.
Myers (W. S.), siehe: Collie (N.).
Mylius (F.) und Rose (F.), Einw. lufthaltigen Wassers auf Aluminium 873.

Nagaoka (M.), siehe: Kellner (O.).
Nasini (R.) u. Pezzolato (A.), Abscheidung d. Nikotins aus seinen Salzen u. Einw. d. Alkohols auf dieselben 215.
Nastjukow, Witz' Oxycellulose 516.
Natanson (L.), Thermodynamische Potentiale 295. — Theorie d. Lsgg. 295.
Natterer (K.), Chem. Unterss. im östl. Mittelmeere 228.
Naupert (A.) u. Wense (W.), Mineralvorkommnisse in d. Salzlagern v. Westeregeln 899.
Nasini (R.) u. Pezzolato (A.), Abscheidung d. Nikotins aus seinen Salzen u. Einw. d. Alkohols auf dieselben 787.
Nathorst (A. G.), Angebliches Vork. v. Resten v. Organismen im Grundgebirge 901.
Neger (F.), siehe: v. Pechmann (H.).
Negri (G. B.), siehe: Nicolis (E.).
Neher (F.), Rasche Methode zur vollständigen Fällung d. Arsens als Pentasulfid 319.
Neifse (R.), Kresalole 174. — Salicylsulfonsaures Natron u. o-Amidosalicyls. 174.
Nelson (J. W.), siehe: Nunau (E.).
Nencki (M.), siehe: Hahn (M.).
Nernst (W.), Osmotischer Druck 456. — Beteiligung eines Lösungsmittels an chem. Rkk. 812.
Nernst (W.) u. Hohmann (C.), Bildg. d. Amylester aus Säuren u. Amylen 812.
Neubert (C.), Azo- und Hydrazobenzylalkohole 211.
Neuman (S.), Wasser der Eisenquelle v. Óvári 1089.
Neumann (A.), siehe: Gabriel (S.).
Neumann (G. S.), siehe: Schluttig (O.).
Newton (H. A.), Meteorit v. Winnebago County 1090.
Niccoli (L.), siehe: Antony (U.).
Nickel (E.), Graphochemisches Rechnen 246. 771. — Graphochemie der Grundstoffe 458.
Nicolai (K.), Convolvulaceenglykoside 33.
Nicolas (C.), Schwefelverbb. in d. Mineralwässern v. Barèges 627.
Nicolis (E.) u. Negri (G. B.), Veronesische Basalte 276.
Niederstadt, Wrkg. des Zentrifugierens u. Verteilung der Bakterien in der Milch 396.
Niementowski (S.), Diazoamidoverbindungen 424.
Nieske (A.), Cemente 1030*.
Nietzki (R.) u. Zehntner (R.), Benzol- u. Toluolazonaphtalin 536.
Nihoul (E.), Best. reduzierenden Zuckers durch alkal. Kupferlsgg. 961. — Best. v. Eisen nach der jodometrischen Methode 995.
Nölting (E.), Geschichte d. künstlichen Moschus 471.
Nölting (E.), Grandmougin (E.) und Michel (O.), Bildg. v. Stickstoffwasserstoffsäure 86.
Nölting (E.) u. Michel (O.), Überführung v. Aminen in Diazoimide 389. — Einw. von Diazoverbb. auf Hydrazine 390. — Synthese d. Azoimide 600.
Nölting (E.) u. Schell (E.), 1-8- oder Perinitronaphtylamin 608.
Noerdlinger (H.), Erdnufsgrütze 167.
Nordenskiöld, Gediegenes Eisen von Ovifak 853.
Nordenskiöld (A. E.), Molekulargewicht d. Gadoliniterde 338.

Nordenskjöld (O.), Chem. Unters. des Ljungbymeteoriten 278.
Nothnagel (G.), Muscarin 982.
Nothwang (F.), Wärmeverlust d. bekleideten Fufses 165. — Salpetergehalt verschiedener Fleischwaren 621.
Novel (J.), Lötverfahren für Aluminium u. andere Metalle 672.
Noyes (W. A.), Kühler für flüchtige Fll. 145.
Nunau (E.) u. Nelson (J. W.), Galvanische Batterien 630*.
Nufsbaum (Ch.), siehe: Lehmann (K. B.).

O'Brine (D.), Methoden d. Bodenunters. 365.
Ochsenius (C.), Salz ist Wärmeersatz 224. — Entstehung d. Erdöls 405.
Oddo (G.), Camphergruppe 649. 651. 1022.
Oddo (G.) und Ampola (G.), Gemischte Azoverbb. 1015.
Odernheimer (E.), Färben und Drucken vermittels Gold- u. Silbersalze 332.
Oechsner de Coninck, Die Isomerie d. Amidobenzoëss. 696. 738. 937.
Öhler (K.), Darst. brauner basischer Disazofarbstoffe aus m-Phenylendiamin 552*. — Darst. eines braunen Azofarbstoffes aus 1 Mol. m-Toluylendiaminsulfos. und 1 Mol. m-Phenylendiamin 872*.
Oertl (A.), Das Verderben der Würste 896.
Oesterle (O.), Guttapercha 355.
Öttel (F.), Elektrochemische Verss. 505. — Elektrolyse von Kupfersulfat 970.
Ohlmer (F.), siehe: Müller (M.).
Oliviero, siehe: Bouchardat.
Olsavszky (V.), siehe: Klug (F.).
Olszewski (K.) und Witkowski (A.), Optische Eigenschaften d. fl. Sauerstoffs 595.
Omeis, Weinstatistik 677.
Omeliansky (W.), Einfl. d. Verd. auf d. Schnelligkeit chem. Reaktionen 972.
O'Neill (E.), siehe: Lengfeld (F.).
Ordonneau (Ch.), Calciumtartrat aus d. Rückständen d. Destillationen 561.
Ormandy (W. R.), siehe: Ewan (Th.).
Orndorff (W. R.) und Young (S. W.), Kondensation v. Aceton mit konz. H_2SO_4 1008.
Osann (A.), Ein Mineral der Nosean-Hauyngruppe 274.
Osborne (Th. B.), Proteïnsubstanzen d. Leinsamens 353.
Osborne (Th. W.), Krystallisierte, vegetabilische Proteïnsubstanzen 354.
Ost (H.), Best. d. Fluors in Pflanzenaschen 582.
Ostroff, Glykolid und seine Homologen 514.
Ostwald (W.), Schwefelwasserstoffapp. 688. — Dissociation des W. 1002.
O'Sullivan (J.), Hydrolytische Wirkung d. Hefe 102. — Einw d. Hefe auf Rohrzucker 540.
Otto (R.), Entgiftungskraft d. Erdbodens 220. 948. — Reaktionen d. Jodbenzoldichlorids und des Jodosobenzols 603. — Reindarst. d. Benzolsulfinsäureäthyläthers und des p-Toluolsulfinsäureäthyläthers 603. — Amlide, Methylanilide u. Äthylanilide d. Benzol- und p-Toluolsulfons. 830.
Otto (R.) u. Rössing (A.), Sulfinsäureester 562.
Otto (R.), Rössing (A.) u. Tröger (J.), Abkömmlinge d. Naphtalins 848.
Otto (R.) und Tröger (J.), Konst. der Glyoxyls. 81. — Synthese d. symmetrischen Diphenylsulfonacetons 89. — Konst. d. Jodide aromatischer Sulfoss. 518. — Diphenylsulfoäthyläther 936.
Otto (R.) u. Zuschlag (G.), Chem. Verh. d. Sulfinsäureester 695.
Ottolenghi, Fäulnisbakterien im Blute d. menschlichen Leichnams 484.
Ouvrard (L.), Phosphorjodosulfid 249.
Overbeck (A.), Verh. des kolloidalen Ag gg. den elektr. Strom 1007.
Overton (B.), Stereoisomere Phenyl- und Diphenylhydrazone 424.

Paal (C.) und Fritzweiler (E.), o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoës. 305.
Pässler (J.), Transparentleder 238. — S.: v. Schröder (J.).
Palgen (Ch.), Fabrikation v. Thomasstahl 544.
Palleske (A.), Keimgehalt d. Milch gesunder Wöchnerinnen 47.
Panfiloff (I.), Äthylmethylpropyläthylenglykol 636.
Panormoff (A.), Zucker in d. Muskeln 790.
Pansini (S.), Verh. d. Serums gegenüber d. Mikroorganismen 748.
Papendieck (A.), siehe: Buchner (E.).
Parker (T.), Robinson (A. E.) und Parker (C. H.), Darst. von Chlorzink 996*.
Parlato (E.), siehe: Anschütz (R.).
Parry (E. J.), Chemie d. Alkaloide 34.
Parry (J.) und Morgan (J. J.), Unters. v. Eisen und Stahl 134. 1046.
Partheil (A.), Cytisin und Ulexin 35.
Paschkowezky (S.), Darst. v. Magnesiumstickstoff 337.
Pasquale (A.), Streptokokken 658.
Pasqualini (A.) und Sintoni (A.), Durrha als Futterpflanze 849.
Passmore (F. W.), siehe: Helbing (H.).
Paternò (E.), Stereochemie 247.
Pattinson (J.) u. (H. S.), Best. v. Arsen u. Phosphor in Eisenerzen etc. 710.

Paturel (M.), siehe: Dehérain (P.).
Pawlinow, siehe: Morgenstern.
Payne (H. L.), Darst. von Normaljodlsg. 129.
Pearson (A. N.), Wrkg. d. Kalkens auf die Durchlässigkeit von Thonboden 848.
Pease (F. N.), siehe: Dudley (C. B.).
Péchard (E.), Permolybdäns. u. Permolybdate 772.
v. Pechmann (H.), Einw. v. Diazobenzol auf Malons. 92. — Gemischte Azoverbb. 83. — Aromatische Diazoverbb. 95. — Spaltungsprodd. d. α-Oxyss. 644.
v. Pechmann (H.) u. Neger (F.), Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbons. 721.
Peiser (J.), Stickstoffausscheidung beim Menschen 433.
Peligot (M.), Löslichkeit d. Kalium- und Natriumplatinchlorids in Alkohol 180.
Pellacani (F.), Äther d. Dibromthymols 563.
Pemberton jun. (H.) und Tucker (G. P.), Natürliches Glaubersalz bei Laramie 626.
Penfield (S. L.), Krystallographische Notizen über Alkalijodate 337. — Cäsiummercurihaloide 342. — Krystallographie d. Doppelhalogenverbb. d. Silbers u. d. Alkalimetalle 342. — Krystallographie d. Cäsium- u. Rubidium-Chloraurate, sowie -Bromaurate 342. — Cookeït 990. — Mineralogische Notizen 991.
Pennock (J. D.), Verlauf des Ammoniaksodaprozesses 671. — Unters. v. Kohlen 966.
Pentecost (S. J.), Bleichen d. Seide 1099.
Peré (A.), Bacterium coli commune 741.
Perkin (A. G.) und Mackenzie (J. E.), Einw. v. Salpeters. auf Anthracen 99.
Perkin (W. H.), Magnetische Drehung v. Schwefels. u. Salpeters. 5. 506. — Magnetische Drehung 765.
Perlmutter (A.), Zers. d. Chinolins. durch nascierenden Wasserstoffe 31.
Perrot (F. L.), Brechung und Dispersion in einer isomorphen Reihe zweiaxiger Krystalle 454. 556.
Perry (G. H.), siehe: Thorpe (T. E.).
Petermann (A.), Stärkegehalt verschiedener Kartoffelsorten 272. — Stickstofffrage 988.
Peters (Th.), Darst. eines roten Farbstoffes d. Rosindulinreihe aus Indokarmin 288*.
Petersen (E.), Dissociationswärme einiger Säuren 768.
Petersen (J.), Physische Verhältnisse d. Metallammoniakverbb. 148. — Petrographie von Sulphur Island, Peel Island, Hachijo, Mijakeshima 494.
Petit (A.), und Monfet (L.), Schnelle Best. d. organ. Stickstoffs besonders im Harn 856.
Petit (P.), Calciumsaccharate 977. — vegetabilisches Nucleïn 1070.
Petrenko-Kritschenko (P.), siehe: Meyer (V.).
Pezzolato (A.), siehe: Nasini (R.).
Pfeiffer (R.), Ätiologie d. Influenza 911.
Pfister (R.), Unters. der Gewürze 236.
Pflüger (E.), Analyse d. Glykogens 282.
Pfuhl (E.), Typhusätiologie 910.
Pharmakowski (N.), Teer d. Zitterpalme 549.
Phinney (J. I.), siehe: Rooch (F. A.).
Phipson (T. L.), Konst. d. Atmosphäre 771.
Piccinini (A.) und Ruspaggiari (G.), Merkuranilverbb. 564.
Pichard (P.), Verhältnis von Thon zu Stickstoff im unbestandenen Ackerboden 117.
Pichi (P.), Wrkg. d. Kupfervitriols auf d. Vergärung d Mostes 184.
Pichler (K.), siehe: Kolisch (R.).
Pickering (S. U.), Brechungsindizes und magnetische Drehungen von Schwefelsäurelsgg. 4. 506. — Hydrattheorie der Lsgg. 6. 506. — Kryoskopisches Verh. schwacher Lsgg. 75. — Zwei Hydrate d. Salpetersäure 196. 716. — Diffusion gelöster Substanzen 454. — Hydrate der Chlorwasserstoffs. 596. 771.
Pictet (R.), Allgemeine Methode d. chem. Synthese 6. 458. 971.
Pietzcker (E.), Darst. von Harzölfirnis 1104*.
Pinette (J.), Butterprüfung auf Margarine 803.
Pinner (A.), Nikotin 609. 889. — Amidoäther [1052].
Pinnow (J.), Einw. v. Benzolsulfochlorid auf Amidooxime 782.
Pinzani (E.), Ausscheidung d. Schwefels. durch den Harn 893.
Pirsson (L. V.), Vulkanische Gesteine v. Gough's Insel 994. — Datolit 1084.
Pjatnitzky (P.), Krystallform d. Uranotils 125.
Placet (E.), Darst. v. Chrom durch Elektrolyse 201.
v. Planta (A.) und Schulze (E.), Stachhydrin 933.
Platt (Ch.), Prüfung d. Phenacetins 858.
Plugge (P. C.), Cerberin 426. 574.
Poehl (A.), Oxydation durch Spermin 791.
Poirault (G.), siehe: Bertrand (G.).
Poleck (Th.), Äthylalkohol im deutschen u. türkischen Rosenöl 395.
Poleck (Th.) und Grützner (B.), Eisenwolframlegierung 382.
Pomeranz (C.), Bergapten 539. — Neue Isochinolinsynthese 1023.
Pope (W. J.), siehe: Kipping (F. S.).

Porcher (E.), Epidot 226.
Porges, Präzisionsthermoregulator 764.
Portele (K.), siehe: Mach (E.).
Portes (L.), Pepsine fremden Ursprungs 400.
Potilitzin, Schmelzpunkt anorganischer Körper 379.
Poulenc (C.), Eisenfluoride 201. — Chromfluoride 558. — Zink- und Kadmiumfluoride 720. — Fluoride d. Alkalierdmetalle 1062.
Prager (A.) und Stern (J.), Butterprüfung auf Margarine 861.
Prausnitz (W.), Die Kost. d. Haushaltungsschule u. d. Menage d. Krupp'schen Gufsstahlfabrik 165.
Prentice (D.), siehe: Dittmar (W.).
Presscott (A. B.), Jodquecksilbersalze organ. Basen 350.
Pret (C.), siehe: Lunge (G.).
Preufs (W. E.), Leitfaden für Zuckerfabrikchemiker [1052].
Preyer (W.), Das genetische System der Elemente [1026]. — Die organischen Elemente und ihre Stellung im System [1026].
Prinz (W.), Krystallformen des Chroms und d. Iridiums 599.
Prud'homme, Fabrikation des Natriumsuperoxyds 199.
Prud'homme u. Rabaut (C.), Die Formanide d. Alizarins 699.
Prud'hommc (M.), Beziehung zwischen d. Bildungswärmen u. d. Temperaturen d. Reaktionspunktes 248.
Prunet (A.), Auflsg. d. Stärke in den Pflanzen 53.
Prunier u. Cheynet, Gemischte wss. Lsgg. v. Chinin- u. Cinchonidinsulfat 538.
Puchner (H.), Kohlensäuregehalt d. Atmosphäre 8.
Pullman (J.) u. Elworthy (H. S.), Darst. v. Kohlens. u. Wasserstoff u. Trennung beider Gase v. einander 807*.
Pulvermacher (G.), Phenyl-α-oxycrotons. 637. — Formaldehyd 931.
Purdie (T.) u. Marshall (W.), Zerlegung v. Methoxybernsteins. in ihre optisch aktiven Komponenten 383. 514.
Purdie (T.) u. Walker (J. W.), Optisch aktive Methoxybernsteins. 384. — Optisch aktive Äthoxybernsteins. 514.
Purgotti (A.), Einw. v. Schwefelnatrium auf o-Diazophenolchlorid 568. — Reduktion d. Benzilhydrazons 571.

Rabaut (C.), siehe: Prud'homme.
Ragosin (V.), Darst. u. Eigenschaften d. Zinkisopropyls 977.
Raimondi (C.) u. Mariottini (A.), Trional u. Tetronal 489.
Ramage (H.), siehe: Hartley (W. N.).
Ramm, Ausnutzung d. Futters durch d. Milchkühe 273.
Ramsay (W.), siehe: Aston (E.). — siehe: Chorley (J. C.).
Ramsay (W.) u. Shields (J.), Siedepunkt v. fl. Stickoxydul 924.
Ranwez (F.), Best. d. ätherischen Öle in destillierten, aromatischen Wässern 864.
Raps (A.), Selbstthätige Quecksilberluftpumpe 449. — Siehe: Kossel (A.).
Raschig (F.), Desinfektion 1074.
Rauppach (E.) u. Bergd (L.), Cassialeim 1031*.
Rayleigh, Lord, Dichten d. wichtigsten Gase 1058.
Reatz (W.), Saug- u. Druckapp. 553.
Reformatsky und Markownikoff, Unters. d. bulgarischen Rosenöles 965.
Rehnström (W.), Zus. v. Milchfutterkuchen 440.
Reichenhaller (K.) u. Stiasny (F.), Spiritus-, Preßhefen- u. Essigfabrikation [1100].
Reichert (E. T.), siehe: Gibbs (W.).
Reinbrecht (O.), Laktose- u. Maltosecarbons. 20.
Reinhardt (C.), Best. d. Gesamtkohlenstoffs im Eisen 131.
Reinhardt (H.), Analyse d. Anilinöle 865.
Reinke (O.), Lüftung d. Bierwürzen 372. — Maltosegehalt u. Vergärbarkeit von Malzwürzen u. Maischen 547.
v. Reis (M. A.), Best. d. Mangans im Eisen 133.
Remertz (J.), siehe: Harnack (E.).
Remsen (J.) u. Dashiell (P. J.), Zers. v. Diazoverbb. 780.
Rennie (E. H.) u. Goyder jun. (G.), Harze v. Ficus rubiginosa u. Ficus macrophylla 101.
Renschaw (W. R.), siehe: Bates (F. G.).
Retgers (J. W.), Isomorphismus 121. — Best. d. spez. Gew. v. in W. löslichen Salzen 918. — Löslichkeit d. Quecksilberjodids in Jodmethylen 923. — Löslichkeit einiger Metalljodide u. Metalloide in Jodmethylen 924. — Ein reguläres wasserfreies Calciumnitrat 954. — Amorpher Phosphor 1060.
Reuter (L.), Chloroform 1076.
Reverdin (F.), Neue Farbstoffe u. ihre Anw. in d. Färberei 965.
Reverdin (F.) u. de la Harpe (Ch.), Darst. d. Naphtidins 29.
Ricciardi (L.), Eruptivgesteine v. Rosena 277.
Richardson (A. E.), Lsg. v. Luft i. Seew. 634.
Richardson (C.), Erdpech v. Trinidad 831.
Richardson (J. C.), Depolarisatoren bei d. Elektrolyse 630*.
Richet (Ch.), siehe: Hanriot.
Richmond (H. D.), Flüchtige Fettsä.

Butter 15. — Einw. einiger Enzyme auf Milchzucker 101. — Amagat u. Jean's Oleorefraktometer 128. — Best. der Trockensubstans d. Milch 138. — Unters. für Butter 138. — Anormale Milch 396. — Reichertprozefs 668. — Zus. v. Milchprodd. 704. — Fettbest. in der Milch 1094.
Riedel (J. D.), Tolypyrin u. Tolysal 170. — Tolysal 709 .— Darst. v. Di-p-phenetylguanidin 1000*.
Rijn van Alkemade, siehe: Van Rijn van Alkemade.
Rijn, siehe: Van Rijn.
Rimbach (E.), Atomgewicht d. Bors 557. — Borax als Grundlage d. Alkalimetrie 581.
Rinne (F.), Norddeutsche Basalte 855.
Ripper (F.), Schweflige Säure im Weine 280.
Robineau (F.) u. Rollin (G.), Alkalijodide 129. — Anwesenheit d. Ammoniaks im Zinkstaub 512. — Volumetrische Best. d. Acetons 961.
Robinson (A. E.), siehe: Parker (T.).
Robinson (F. C.), Phosphors. im Beryll 67. — Kalksteine v. Maine 70.
Robsan (J.), Anstrich- und Isoliermasse 1031*.
Roche (D. A.), Legierungen d. Aluminiums u. Antimons 924.
Roe (G.), Piperazin u. Phenocoll 1077.
Roedelius (B.), Dachpappen-Anstrich 336*.
Röhmann (F.), Verzuckerung v. Stärke durch Blutserum 350.
Roeser (P.), Bildg. v. Aldehyd bei der Alkoholgärung 837. — Analyse eines Farbstoffs für Branntwein 959.
Rössing (A.), siehe Otto (R.).
Röttger (H.), Wachsunters. 141.
Rohrer (F.), Antiseptische Wrkg. des Chloralcyanhydrins 541. — Oxyaseptol 1034.
Rollin (G.), siehe: Robineau (F.).
Roloff (M.), Anw. des Beckmann'schen Siedeapparates 456.
Romig (E.), siehe: Schraube (C.).
Roos (E.), Vork. von Diaminen bei Cholera 910.
Roos (L.), Mannitgärung d. Weine 1098.
Rose (F.), siehe: Mylius (F.).
Rose (T. K.), Nachw. v. Gold in verdünnten Lagg. 134. — Verflüchtigung v. Gold 926. — Goldprüfung 958.
Rosenbaum (M.), Best. v. Chlorid neben Hypochlorit u. Chlorat 582.
Rosenberg (N.), Derivv. d. β-Naphtolcarbons. 259.
Rosenfeld (M.), Zers. d. Wasserdampfes durch Magnesium 380. — Verbrennen v. Zink 923. — Verbrennen v. Quecksilber 923.
Rosenheim (Th.), Schädlichkeit eiweifsarmer Nahrung 790.
Rosenstiehl (A.), Saure Salze u. Konst. d. Farbstoffe d. Rosanilingruppe 564.
Rosenthal (J.), Metallblätter einfarbig oder gemustert zu färben 447*. — Ausscheidung des Morphiums durch den Speichel 488.
Roser (W.), Konst. d. sogenannten Chinolinammoniumbasen 29.
Rosin (H.), Nachw. v. Gallenfarbstoff im Harn 368. — Harnfarbstoffe 487.
Ross (B. B.), Elektrolytische Abscheidung d. Kupfers, angewandt auf Best. d. Invertzuckers 861.
v. Rothenburg (R.), Pyrazolon 87. 641. 881. — Benzo-3-phenylpyridazolon 651. — Einw. v. Hydrazinhydrat auf organ. Halogenverbb. 884.
Rotten (M. M.), Darst. eines lockeren Magnesiumcarbonats aus Ammoniummagnesiumcarbonat 408*.
Rouffaer (H. A.), Einw. v. Phtalylchlorid auf Trinitranilin 523.
Rousseau (G.), Einw. v. Wasserdämpfen auf Eisenchlorid 559.
Royle (J. J.), siehe: Slater (J.).
Rubner, Schwefelwasserstoffbildg. bei Bakterien 482. — Schwefel im Stoffwechsel d. Bakterien 483. — Luftfeuchtigkeit bei hohen Lufttemperaturen 617.
Rubricius (H.), Siliciumbest. im Roheisen 441.
Rudert (P.), Einw. v. Phosphoroxychlorid u. Phosphorsulfochlorid auf einige aromatische Amine 829.
Rüdel (G.), Lösungsbedingungen d. Harns. im Harne 110.
Rüdorff (F.), quantitative Analyse durch Elektrolyse 128. — Antwort auf Classen's Bemerkungen 956.
Ruffin Analyse d. Pfeffers 282.
Ruhemann, Quantitativer Nachw. von fettem Öl in Mineralöl 862.
Ruhemann (S.), Bildg. v. Benzyldihydroxypyridin aus Benzylglutakonsäure 393. 537.
Ruhemann (S.) u. Morrell (R. S.), Dicarboxyglutacons. 83.
Rumm (O.), Wrkg. d. Kupferpräparate bei Bekämpfung d. Blattfallkrankheit d. Weinrebe 849.
Runge (O.), Prüfung d. Schmiermaterialien 239.
Runschke (G.), siehe: Fischer (B.).
Rupp (G.), Majoransorten d. Handels 167.
Ruspaggiari (G.), siehe: Piccinini (A.).
Russanow (A.), Indoxazengruppe 96.

Saalfeld (E.), Geschmeidiges Thilanin 576.
Sabatier (P.) u. Senderens (J. B.), Nitrokupfer 926.

Sachs (J.), Substitutionsprodd. d. Naphtyläthers 536.
Sachse (H.), Deutung d. Affinität 769. — Siehe: Liebermann (C.).
Sachsse (R.) u. Becker (A.), Verh. des Eisenoxyds in d. Boden u. d. Gesteinen 578.
Sailer (J.), Physiologische Wrkg. des Oubains 489.
de Saint-Martin (L.), Ausscheidung d. Kohlenoxyds 60.
Sakurai (J.), Modifikation v. Beckmann's Siedemethode 76.
Saladin, Ein elektrischer Ofen 687.
Salamon (A. G.), siehe: Hood (J. J.).
Salfeld, Impfung d. gelben Lupine 989.
Salkowski (E.), Die durch das Blut bewirkten Oxydationsvorgänge 61. — Physiologisches Verh. d. Sulfonals 264. — Verh. d. Pentosen im Tierkörper 746. — Siehe: Virchow (R.).
Salomon (G.), Vorkommen v. Glykogen im Blute 54. — Bildung d. Harns. 1078.
Salomons, Aufbesserung d. Leuchtgases 679.
Saltar (J. C.), siehe: Smith (E. F.).
Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Kaliummetaphosphat 1029*.
Salzer (Th.), Normalboraxlsg. 662. — Verh. v. Ferriacetatlsg. gg. Schwefels. 925. — Anw. v. Boraxlsg. bei d Acidimetrie 956.
Salzmann (H.), Nachw. v. Eidotter 862. — Schmierseifen 909.
v. Sandberger (F.), Mineralien aus d. Fichtelgebirge 1042.
Sander, Tuberkelbacillen 658.
de Sanderval. Dissociation von Chlornatrium 766.
Sandoz, siehe: Kern.
Saniter (E. H.), Reinigung v. Stahl od. v. Eisen 631*.
Šantel (A.), Quecksilberluftpumpe 917.
Santesson (C. G.), Einfl. einiger Chinaalkaloide auf d. Leistungsfähigkeit der Kaltblütermuskeln 108. — Einfl. d. Chinins auf d. Leistungsfähigkeit d. Warmblütermuskeln 109.
Santier (E. H.), Entfernung des S aus Eisen u. Stahl 544.
Sartori (A.), siehe: Fischer (B.).
Saul (E.), siehe: Meyer (R.).
Saunders (Ch. E.), Brenzschleimsäureamid 723.
Saytzeff (A.), Goldseifen im Flufssystem d. Balyksa 404. — Struktur d. Öls. und Erukas. 639.
Saytzeff (M.), (C.) u. (A.), Oleïns. und Erukas. 637.
Saytzeff (N.), Allylmethyläthylcarbinol 635. — Brassidins. 638.
Saytzeff (P. A.) und (N.), Isoerukasäure 638.
Schacherl (G.), Best. d. Phenole in roher Carbols. 324.
Schachtrupp u. Spunt (M.), Wrkg. d. Eisenoxydes u. Eisenoxydhydrates auf Rohrzucker 691.
Schad (Ph.), Synthese ringförmiger Verbb. 582.
Schädler (K.), Handwörterbuch der bedeutendsten Chemiker [1026].
Schaerges, Sozal u. Alumnol 575.
Schaffer, Ziegenmilch 620.
Schaffer (F.), s.: v. Freudenreich (E.).
Schall (C.), Brasilinmethyläther 315.
Schardinger, Gärungserreger d. Spaltpilze im Trinkwasser 218.
Schatzmann (P.) u. Kreis (H.), Verseifung v. Fetten mit kons. Schwefels. 995.
Schell (E.), siehe: Nölting (E.).
Scherer (F.), Arsenkies 993.
Schering (E.), siehe: Chemische Fabrik.
Schermer (J.), Zwei neue Rkk. auf Santonin 588.
Schierbeck (N. P.), Ventilation durch Kleidung 617. — Einfl. d. Kohlens. auf die diastatischen u. peptonbildenden Fermente 745. — CO_2- u. W.-Ausscheidung durch die Haut 1073.
Schiff (H.), Anilid d. Galluss. 26. 779. — Amidotolylurethan 782. — Polymethylenbasen aus Benzidin und Tolidin 783.
Schilling (Fr.), Äthyltoluylendiamin 526.
Schimmel & Co., Einige neue Ester äth. Öle 985.
Schindler (W.), Schwefelbest. im Eisen 319.
Schjerning (H.), Phenylhydrazinverbb. mit Metallsalzen d. Magnesiagruppe 347.
Schlicht (A.), Beurteilung d. Rapskuchen 120. — Kreosotbest. 504.
Schliemann (J.), siehe: Lellmann (E.).
Schlösing (Th.), Verteilung d. Düngers 118.
Schlösing fils (Th.), Austausch v. CO_2 u. O zwischen d. Pflanzen u. d. Atmosphäre 54. 157.
Schlösing fils (Th.) u. Laurent (E.), Fixierung v. freiem Stickstoff durch die Pflanzen 52.
Schlösing (Th.), Vater und Sohn, Gärungserscheinungen d. Stallmistes 114.
Schlosser (W.), Härtebest. d. W. 128.
Schluttig (O.) und Neumann (G. S.), Eisengallustinten [1100].
Schmelck (L.), Fälschungen in Norwegen 623.
Schmid (E.), siehe: Lunge (G.).
Schmid (H.), Das neueste Anilinschwarz 678.
Schmidt (A.), Mineralien der Pyroxengruppe 123. — Siehe: Majert (W.).
Schmidt (E.), Salze d. Caffeïns 606. — Atropin 656. — Bestandteile d. Suma-

trabenzoë 752. — Papaveraceenalkaloide 785.
Schmidt (F. W.), siehe: Krüss (G.).
Schmidt (G.), siehe: Kämmerer (E.).
Schmidt (G. C.), Das periodische Gesetz 507.
Schmitt (C.). Die Weine d. Nassauischen Kabinetskellers 564.
Schmitt (Th. F.), Best. d. Stickstoffs im Salpeter 582.
Schmitz (C.), Darmfäulnis 61.
Schmitz (J.), siehe: Behrend (R.).
Schmöger (M.), Phosphor im Moorboden 847.
Schneider (E. A.), Verh. d. Kolloïde in org. Lösungsmitteln 382. — Siehe: Barus (C.).
Schneider (L.), Chem. Unters. d. Stahles 365.
Schobert (O.), Prüfung d. Citronens. 798.
Schönflies (A.), Theorie der Krystallstruktur 65.
Schöpff (M.), Xanthonderivv. 303.
Schofield (C. J.), Konzentration von Schwefels. 996*.
Scholl (R.), Theorien über die Natur der Knalls. 730.
Schow (W.), Gasbildender Bacillus im Harn bei Cystitis 220.
Schraube (C.) und Romig (E.), Iso-p-tolylrosindulin 834.
Schreib (H.), Darst. v. gefälltem schwefelsauren Kalk 180.
Schreinemakers (F. A. H.), Lösungsisothermen 507.
Schreiter (J.), siehe: Bigot (C.).
v. Schröter (J.) u. Pässler (J.), Knapp's Glossen zur Theorie d. Gerberei 376. — Schlufswort zu vorstehender Entgegnung v. Knapp 680. — Unterss. verschiedener Blöfsen 966.
Schröder van der Kolk (J. L. C.), Mischkrystalle v. Salmiak und Eisenchlorid 771.
Schröter (G.), siehe: Anschütz (R.).
Schubardt (B.), Bismutum Salicylicum basicum 1076.
Schuchardt (B.), Alangin 399.
Schuchow (W.) und Gawrylow (S.), Dest. v. Rohöl 994.
Schützenberger (P.), Konst. der Peptone 38.
Schukowsky (M.), Rkk. des Oktonaphtylens u. d. Oktonaphtylalkohol 392. — Brassidins. 639.
v. Schulz u. Low, Techn. Best. d. Zinks 443.
Schulze (E.), Kohlehydrate der Leguminosensamen 17. — Konst. des Leucins 386. — Siehe: v. Planta (A.).
Schulze (E.) u. Likiernik (A.), Konst. d. Leucins 469.
Schulze (H.), Cuprojodargyrit 227. — Verbrennung des Ammoniaks als Vorlesungsvers. 295. — Eisenrhodanidrk. 320. — Die am Bauersberge vorkommenden Sulfate 401.
Schunck (E.), Einige alte Farben 185.
Schunck (E.) und Marchlewski (L.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Anilin 257. — Phorose 936.
Schuppan (P.), Bakteriologie in d. Milchwirtschaft 1033.
Schwalbe (Ch.), siehe: Melikoff (P.).
Schweitzer (H.), siehe: Breyer (Th.).
Schwonder (O.), Wasserunters. 580.
Sebelien (J.), Kons. der Milch in Norwegen 1038.
Seegen (J.), Blutenteiweifsung zu Behufe d. Zuckerbest. 135. 369. — Nachw. von kleinen Mengen Zucker im Harn 136.
Seelig (E.), Molekularkräfte [1027].
Seifert (W.), SO_2, Ester und Glycerin im Wein 1097.
Selch (E.), Diresorcin 521.
Selinsky (N.) u. Krapiwin (S.), Methyläthylpinakon 383.
Seliwanow (Th.), Gemischte Anhydride d. unterchlorigen Säure 306. 698.
Sell (W. J.), siehe: Easterfield (T. H.).
Semichon (L.), Houdaille (F.).
Semmler (F. W.), Umwandlung d. Tanacetoxims in das Cymidin 96. — Campherarten, welche die Ketongruppe CO. CH_3 enthalten 97. — Ketopentamethylene u. Ketohexamethylene 297. — Derivv. d. β-Methyladipins. 877.
Senderens (J. B.), siehe: Sabatier (P.).
Sentinella (R. L.), Reinigen v. Eisen u. Stahl 997*.
Sestini (F.), Zus. einiger Ackererden 438.
Seubert (K.), Glycerin als Heizfl. im Soxhlet'schen Trockenapp. 969.
Seubert (K.) u. Elten (M.), Thallosulfit 337.
Severini (O.), Einw. d. Halogene auf 1-Phenylpyrazol 255. — Pyrazolverbb. 1009. — Siehe: Balbiano (L.).
Seyler (C. A.), Übersättigung v. Lsgg. v. Sauerstoff 557.
Shenstone (W. A.) und Beck (C. R.), Darst. v. Platinchlorür 717. — Darst. v. P_2O_5 1005.
Shepheard (W. F. J.), siehe: Dunstan (W. R.).
Shields (J.), Hydrolyse in wss. Lsgg. 920. — Siehe: Ramsay (W.).
Shutt (F. T.), Babcock-Methode d. Milchanalyse 138.
Siebert (H.), siehe: Michaelis (A.).
Siedler (P.), Keimgehalt d. Mineralwässer 176.
Siegfried (M.), Chem. Eigenschaften des retikulierten Gewebes 108.
Siegfeld (M.), siehe: Auwers (K.).
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).

Simand (F.), Best. d. Traubenzuckers im Leder 148.
Simon (L.), Theorie d. unsymmetrischen Kohlenstoffatoms 516. 641. — Derivv. d. Brenztraubens. 600.
Simonini (A.), Abbau d. fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen 636.
Sims (W. E.), siehe: Hartog (P. J.).
Sintoni (A.), siehe: Pasqualini (A.).
Skippari (F. J.), siehe: Gerock (J. E.).
Slater (J.) u. Royle (J. J.), Behandlung v. Porzellan oder Steingut 191*.
Smetham (A.), Anormale Milch 396. — Best. v. Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten 710.
Smith, siehe: Herter.
Smith (A.), Kondensation v. Aceton mit Benzoïn mittels Cyankalium 387. — Kondensation mittels Cyankalium 387.
Smith (E. A.), Best. v. Gold in Sb u. Bi 1096.
Smith (E. F.) u. Saltar (J. C.), Elektrolytische Trennungen 956.
Smith (T.) u. (H.) & Co., Xanthalin 783. — Hydroxanthalin 784. — Gnoscopin 784.
Smith (Th.) u. Moore (V. A.), Prüfung d. Pasteur-Chamberland-Filter 44.
Smith (W.), Bildg. v. Stickoxydul 194. 509. — Schürmann's Rkk. 203. — Darst. v. Bleiweifs 807*. — Bleiweifs 996*.
Smith (W.) u. Chorley (J. C.), Zus. d. petroleumartigen Bitumens v. japanischer Kohle 902.
Smith (W. J.), Verh. von Carbaminthiosäureäthylester und Thiocarbaminsäureäthylester 300. — Verh. einiger schwefelhaltiger Verbb. im Stoffwechsel 430.
Smith (W. S.), Optische Isomeren der α-Mannoheptons. 19.
v. Smoluchowski (Th.), siehe: Herzig (J.).
Société Anonyme des Matiéres Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Darst. v. Chinin u. Homologen dess. aus Cupreïn 285*. — Darst. substantiver, v. aromatischen Benzoyldiaminen abgeleiteter Farbstoffe 288*.
Söderbaum (H. G.), Verh. einiger aromatischer Isonitrosoketone gegen Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid 304. — Siehe: Abenius (P. W.).
Söderbaum (H. G.) u. Widman (O.), Darst. d. o-Nitrobenzylalkohols 87.
Soldaini (A.), Alkaloide d. weifsen Lupine 101. 702.
Soltsien (P.), Best. der gebundenen Schwefels. 581.
Sonnié-Moret, Toxikologischer Nachw. d. Cocaïns 859.
Sorel (E.), Dest. v. Gemengen v. Alkohol u. W. 819.
Soxhlet, Die chem. Unterschiede zwisch. Kuh- u. Frauenmilch 703.
Späth (E.), Schweinefett 707.
Speranski (A.), Elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunkt d. wss. Lsgg. einiger Fluoride 505.
Spica (M.) u. de Blasi (L.), Sicilianische Käse 166.
Spiegel (L.), Einw. d. Phenylhydrazins auf Cantharidin 540. — Verseifung von Wollfett 1040.
Spiegelberg (L.), Neuer Schüttelapp. für Laboratorien 145.
Spiegler (E.), Rk. auf Eiweifs im Harne 868.
Spirig, Sozojodolpräparate 360.
Spizzichino (E.), Das äth. Öl v. Eucalyptus globulus 657.
Spohn (G.), Färbevorgang 678.
Spring (W.), Bemerkungen über Hinrichs' kritische Reduktion der Best. von Stas 595.
Spunt (M.), siehe: Schachtrupp.
Stackler u. Dubief, Asaprol 170.
Stahl (J.), Formalin 750.
Stahl (K. F.), Schwefel u. Schwefelkies als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation 178.
Stahl (W.), Fällung d. Silbers aus kupferhaltigen Laugen 183. — Verarbeitung armer Kobalterze 826.
Stal (W. C.), Lokalisierung d. Alkaloide in d. Pflanzenzelle 49.
Stapelberg (E.), siehe: Claus (A.).
Stark (A. C.), Reinigung d. Schwefelkohlenstoffes 719. — Rk. auf Wasserstoffsuperoxyd 795. — Nachw. v. Gold 796. Nachw. v. Weins. in Citronens. 799.
Starting (A.), Best. des Härtegrades d. W. 128. 815.
de Stefani (C.), Krystallinische u. paläozoische Gesteine auf Corsika 954.
v. Stein (K. F.), Natterwurzel 174.
Steinmetz, siehe: Emmerich (R.).
Stepanow (A.), Best. d. Asche in Mineralschmierölen 446.
Stephan (K.), Methyltoluylendiamin 525.
Stettner (Th.), Antinonnin 395.
Stern (J.), Rkk. bei gerichtlich-chem. Unterss. 711. — Siehe: Prager (A.).
Steuart (D. R.), Entflammungspunkt u. Verbrennungswärme v. Mineralölen 188.
Stiasny (F.), siehe: Reichenhaller (H.).
Stieglitz (J.), siehe: Lengfeld (F.).
Stift (A.), Analysen v. Käse und Milchproben 167. — Krankheiten d. Zuckerrübe 674.
Stock (R.), Tolypyrin u. Antipyrin 988.
Stock (W. F. K.), Stickstoffbest. 794. — Best. v. Stickstoff. Entgegnung an W. P. Skertchly 795.
Stockhausen (F.) u. Gattermann (L.), Aluminiumchlorid u. Nitrokörper 89. — Aromatische Ketone 256.
Stockmeier, Mastixpolitur 1099.

Stockmeier u. Thurnauer, Die rohen Carbolss. d. Handels 446.
Stöber (F.), Disalicylaldehyd 973. — Cölestin v. Brousseval 992. — Cölestin —v. Ville-sur-Saulx 992.
Stoeder (W.), Ammoniumpikrat 516.
Stöhr (C.), siehe: Jacobi (F.).
Stohmann (F.), Kalorimetrische Unterss. 248.
Stohmann (F.) u. Langbein (H.), Isomere Allyl- u. Propenylverbb. 248.
Stokes (H. N.), Amidophosphors. 815. — Einw. v. Phosphoroxychlorid auf aromatische Kieselsäureäther 22. — Benzylsilikat 23.
Stoklasa (J.), Monomagnesiumphosphat 381. — Best. d. Stickstoffs in Kalinatronsalpeter u. in Salpeters. 857.
Stolba (F.), Verarbeitung v. Tetradymit auf Tellur 753.
Stone (G. C.), Trennung von Kalk und Magnesia vom Zink als Phosphate 132.
Stone (W. E.), Der Gebrauch der Bezeichnung „Kohlehydrate" 881.
Stone (W. E.) und Jones (W. J.), Verdaulichkeit der Pentosen 747.
Stone (W. E.) u. Test (W. H.), Xylose 826.
Storbeck (O.), siehe: Michaelis (A.).
Storch (L.), Reduktion v. Eisenoxydlsgg. 876. — Hydrochinondisulfos. 908. — Vakuumtrockenapparat 915. — Siehe: Bamberger (E.).
Strache (H.) u. Iritzer (S.), Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lsg. 524.
Streng (A.), Lötrohrbeschläge auf Glas 970.
Stroink jun. (J. H. H.), Creolinum purissimum 576.
Strüver (G.), Mineralien d. Granits von Alzo 954.
Struve (H.), Unters. verdächtiger Flecken auf Blut 806.
Stschukareff (A.), Wertigkeit d. rechten Terpens aus d. russischen Terpentinöl 533.
Stutzer (A.), siehe: Gebek (L.).
Styffe (K.), Aluminiumlegierungen 1096.
Sudborough (J. J.), siehe: Tilden (W. A.).
Süss (P.), Best. des Theobromins in den Kakaobohnen 322.
Sundwik (E. E.), Psyllostearylalkohol 10.
Supino (R.), Best. d. Acetons im Harn 445.
Svalander (E.) u. Laudin (J.), Bildg. v. Schwefelkies u. Magnetit 993.
Swan (D.), Farbenfabrikation 997*.
Syssoyeff, Gasvolumetrische Bestimmungsmethode d. Nickels 230.
Szajnocha (L.), Mineralquellen Galiziens 1044.
Székely (G.), siehe: Liebermann (L.).
Szilágyi (J.), Asche der ungarischen Melasse 327.
Szontagh, Nucleïngehalt der Frauen- u. Kuhmilch 985.
Tacke (B.), Pflanzenschädliche Stoffe im Moorboden 117. — Volumenometer 450.
Täuber (E.), Di-o-diamidodiphenyl 97.
Tafel (J.), Oxydation d. Strychnins 610.
Tafel (J.) u. Vogel (J.), Einw. v. Harnstoff auf Nitrosamine 606.
Tahara (Y.), siehe: Einhorn (A.).
Talanzew (S.), Behensäure 639.
Talbot (H. P.), Angelika- u. Tiglins. 10.
Talbot (H. P.) u. Moody (H. R.), Eigenschaften v. Wasserstoffsuperoxydlsgg. 598.
Tanatar (S.), Ursachen der Isomerie der Fumar- u. Maleïns. 206. — α-Dibrompropions. 509. — Thermochem. Daten über die αβ-Dibrompropions. 972. — 2 Modifikationen d. Monochloressigs. 975. — 2 Modifikationen d. Benzophenons 981.
Tanret (C.), Inulin 690.
Tassinari (G.), Best. d. chem. Ortes in Dioxythiobenzolen 699.
Tcherniac (J.), Rhodanaceton 297. — Methyloxythiazol 297.
Teichmann (H.), Darst. v. Benzidinsulfat 532.
Termier (P.), Porphyrische Gesteine aus den franz. Alpen 1088.
Terni (C.), Carbonnatronofen 619.
Terp (O.), Darst. v. Email 192*.
Terry (H. L.), Chem. Technologie des Kautschuks 550.
Test (W. H.), siehe: Stone (W. E.).
The Kerosene Company Limited u. The Tank Storage & Carriage Company Limited, Raffinieren von Rohpetroleum 336*.
The Tank Storage, siehe: The Kerosene Company Limited.
Thiel (W.), Derivv. d. Campholens. 948.
Thiele (J.), Darst. v. Amidotetrazotsäure 592*. — Einw. v. Ammoniak auf Hypochlorite 640. — Nitrosoguanidin 641.
Thiele (J.) u. Marais (J. T.), Tetrazolderivv. aus Diazotetrazots. 646.
Thieme (B.), Salze u. Derivv. d. Phenylhydrazins 25.
Thilo (J.), Gefrierpunkte v. Schwefelss. verschiedener Konzentration 8.
Thörner (W.), Best. der Holzfaser in Futtermitteln mit Hilfe der Zentrifuge 861.
Thomas (G. L.), siehe: Young (S.).
Thomas (R. B.), Tafeln v. Eisen u. Stahl mit Blei überziehen 808*.
Thoms (H.), Nachw. von Jod in organ. Verbb. 281. — Beziehungen zwischen chem. Konst. u. therapeutischer Wrkg. 708. — Krystallisiertes Guajakol 1040.
Thorpe (T. E.), Best. d. Wärmeausdehnung v. Fll. 508. 713.
Thorpe (T. E.) u. Jones (L. M.), Best. d. Wärmeausdehnung u. d. spezifischen Volume gewisser Paraffine 508. 713.

Thorpe (T. E.) u. Kirman (W.), Fluorsulfons. 9. 337.
Thorpe (T. E.) u. Perry (G. H.), Einw. v. Jod auf Kaliumchlorat 10.
Threlfall (R.), Darst. reinen Stickstoffs 292.
v. Thümen (N.), Bekämpfung der Kartoffelkrankheit 439.
Thurnauer, siehe: Stockmeier.
Tietz (W.), siehe: König (G.).
Tigerstedt (A.), Vereinfachung bei der fraktionierten Dest. 553.
Tilden (W. A.) u. Millar (J. H.), Bildg. u. Nitrierung von Phenyldiazoimid 390. 524.
Tilden (W. A.) u. Sudborough (J. J.), Einw. v. Nitrosylchlorid u. v. Stickstoffdioxyd auf einige Glieder der Olefinreihe 635.
Tilden (W. A.) und Williamson (S.), Die aus Dipentendihydrochlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe 533. 699.
Tinsley (J. D.), Analysen v. Krauskohl u. Kohlrübensalat 397.
Tischutkin (N.), Mikroorganismen bei d. Ernährung insektenfressender Pflanzen 612.
Tissier (L.), Amylalkohol 599.
Tissot (G.), siehe: Michael (A.).
Tivoli (D.), Phenylanilcyanamid u. β-Diphenylsemithiocarbazid 212.
Tollens (B.), siehe: Flint (E. R.). — Siehe: Moschatos (H.). — Siehe: von Wissel (L.).
Tolomei (G.), Einwrkg. des Lichtes auf Saccharomyces ellipsoideus 102. — Darstellung von Bromwasserstoffs. 194. — Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer 749.
Tordeur (F.), Stahlfabrikation nach dem Thomas-Gilchrist'chen Verf. 544.
Torrey (J.), Nachw. v. Chlor, Brom und Jod in derselben Mischung 663.
Trapesonzjanz (Ch.), Derivv. d. Propylen- u. Pseudobutylendiamins 91.
Trapp (A.), Fleischkonservierung 950.
Trapp (J.), Ätherisches Öl v. Cicuta virosa 1025.
Traube (H.), Krystallform einiger Li-Salze 1006.
Traube (J.), Molekularvolume gel. Alkalisalze und Säuren 455.
Traube (W.), Amid u. Imid d. Schwefelsäure 825.
Travers (M. W.), Darst. v. Acetylen 560.
Treadwell (F. P.), Milarit 66.
Trey (H.), Verschlufsvorrichtung für Schwefelwasserstoff 684.
Trillat (A.), Analyse des Formaldehyds 1047.
Tristan (J. F.), siehe: Michaud (G.).
Trobach (K.) u. Huppertsberg (R.), Darst. v. Asphaltsteinmasse 712*.
Tröger (J.), Meta- u. Paraldehyd 85. — Einw. v. Salzsäure-, sowie Bromwasserstoffgas auf fl. α-Dichlorcyanäthyl 299. — Siehe: Otto (R.).
Tröster (C.), Bakteriologische Technik 43.
Tscherne (M.), Meerschaum v. Bosnien u. v. Mähren 65.
Tsuboi (J.), siehe: Emmerich (R.).
Tsuruta (K.), Verdampfungswärme des flüssigen HCl 1004.
Tucker (G. P.), siehe: Pemberton jun. (H.).
v. Türin (V.), Einfl. d. Schwerkraft auf d. Konzentration v. Lagg. 405.
Tull, Weinstatistik 677.
Tuma (Ed.) und (Em.), Cyanwasserstoffgehalt d. Blattknospen 260.
Turner (H. W.), Laven vom Mount Ingalls 126.
Tust (K.) u. Gattermann (L.), Einw. v. Senfölen auf Phenoläther 96.
Tutton (A. E.), Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht der in den Krystallen einer isomorphen Reihe enthaltenen Metalle u. den Winkeln 713.
Twynam (T.), Abscheidung d. Zinns v. verzinntem Eisenblech 997*.
Twynam (T.) und Colley (J.), Fabrikation von Stahl und Eisen 807*.

Uffelmann (J.), Biologie des Cholerabacillus 542.
Uhl, Marktmilch in Gießen 168.
Uhlitzsch (P.), Rückstände der Erdnufsölfabrikation 579.
Ulrich (F.), Nickeleisenlegierung an der Westküste der Südinsel Neu-Seelands 491.
Ulrich (G. H. F.), Meteorstein v. Makariwa 627.
Ulsch (K.), Best. d. Salpeters. im Trink- u. Brauw. 131.

Valenta (E.), siehe: Eder (J. M.).
Van Bemmelen (J. M.) und Klobbie (E. A.), Das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd 202.
Van der Heide (J. K.), Kaliumastrakanit 849.
Van Deventer (Ch. M.), Reaktion auf Nitrite 780. — Berichtigung zur Mitteilung über die gasometrische Best. von Nitriten mittels der Schäfferschen Reaktion 956.
Van Deventer (Ch. M.), und Jürgens B. H.), Schäffer'sche Nitritreaktion 955.
Van Dorp (W. A.), siehe: Hoogewerff (S.).
Van Eyk (J.), Kreolin 171. — Löslichkeit einiger Arzneimittel in Benzol 171.
Van Gelder (H.), Ptomaine 160.
Vanha (J. J.), Rübennematoden 1083.

Van Hamel Roos, Fälschungen in Spanien 268. — Fälschungen in Holland 623. — Fälschungen in d. Vereinigten Staaten 898.
Van Itallie (L.), Unters. v. Kirschlorbeerwasser 988.
Van Laar (J. J.) Berechnung d. Dampfdrucke gesättigter Dämpfe 1001. — Neuberechnung viel gebrauchter Konstanten 1001.
Van Ledden-Hulsebosch, Alkaloidbest. in Extrakten 664.
Van Linge (A. R.), siehe: Buisman (H. J.).
Van Rijn (J. J. L.), Carpaïn 983. 1028.
Van Rijn van Alkemade (A. C.), Gleichgewichtszustände v. Salzlsgg. mit festen Phasen 922.
Van Wisselingh (C.), Korklamelle und Suberin 87.
Varet (R.), Einw. von Piperin auf d. Haloidsalze d. Quecksilbers 35. — Verbb. d. Chinolins mit den Haloidsalzen des Silbers 426.
Vaubel (W.), Gehaltsbest. d. Alkylaniline 859.
Venukoff, Austrocknung von Sümpfen in Rufsland 272.
Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall, Aktiengesellschaft, Erzeugung elektrolytischer Diaphragmen 70*.
Vernon (H. M.), Reaktionen v. Ferrisalzen mit Sulfocyaniden 512.
Vèzes (M.), Saures Kaliumplatonitrit 464. — Elektrometrische Unters. des sauren Kaliumtriplatohexanitrits 559. — Siehe: Joly (A.).
Viefhaus (A.), Propylidenessigsäure und Äthylidenpropions. 930.
Vignon (L.), Theorie der Erscheinungen d. Färbens 332. — Einw. d. Baumwolle auf Sublimat, der aus verdünnten Lsgg. absorbiert wird 844. — Absorbierende Wrkg. der Baumwolle auf Sublimatlsg. 708. — Best. des Quecksilbers in verd. Sublimatlsgg. 798.
Villiers (A.) und Borg (Fr.), Best. der Phosphors. 1091.
Villiger (V.), Hydrierte Phtalss. und p-Diketohexamethylen 973.
Villon (A. M.), Anwendung des Ozons 1051.
Violle (J.), siehe: Moissan (H.).
Virchow (R.) und Salkowski (E.), Russisches Hungerbrot 168.
Vis (G. N.) und Loebell (G.), Analgen oder o-Äthoxy-ana-monobenzoylamidochinolin 32.
Vitali (D.), Einw. v. Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff auf Silbernitrat 466. — Berichtigung 634.
Vogel (Ch.), Quarzporphyre von Grofs-Umstadt 278.
Vogel (J.), siehe: Tafel (J.).
Voges (O.), Cholerabacillen 1034.
Vogt (A.), Fabrikation von Salpetersäure 806*.
Vogt (J. H. L.), Mineralbldg. in Schmelzmassen und neovulkanischen Ergufsgesteinen 68. — Nickelvorkommen und Nickelproduktion 402. — Bildg. v. Eisenerzlagerstätten 627.
Voiry (R.), Chlorhydrat des Terpilens 29.
Voit (F.), Stoffwechsel bei Diabetes mellitus 363. — Verh. der Galaktose beim Diabetiker 364.
Voit (K.), Bedeutung d. Asparagins als Nahrungsstoff 363.
Vollmer (E.), Wrkg. von Morphin und Atropin auf d. Atmung 110.
Volney (C. W.), Amerikanische Lithographensteine 851.
Volpi (A.), Ein neues Akridin und eine Akridylpropions. 573.
Voorhees (E. B. u. L. A.), Neue Formen v. Apparaten 914.
Vuaflart (A.), Freiwillige Entzündung v. öligen Lumpen 376.
Vuilsteke (J.), Studium d. Diastase 657.
Vulpius (G.), Löslichkeit v. Jodoform 660. Bismutum salicylicum 986. — Kleine chemische Beobachtung 1075.
Vulpius (G.) und Holdermann (E.), Prüfung v. Ferrum reductum 133.

Waage (Th.), Saponinartige Stoffe im Pflanzenreiche 100. — Erkennung und Unterscheidung von Weizen- u. Roggenmehl 142. — Blaues Getreide 611. — Saponinflanzen 654.
Wagner (P.), Düngungsfragen 115.
Wagstaffe (E.), siehe: Königs (W.).
Wahl (W. H.), Wolframeisen 252. — Siehe: Greene (W. H.).
Wakemann (A. J.), Verh. einiger Elektrolyte in nicht homogenem Lösungsmittel 714.
Walden (P.), Affinitätsgröfsen organ. Säuren 147. — Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen 294. — Vermeintliche optische Aktivität der Chlorfumars. 514. — Siehe: Bischoff (C. A.).
Walden (P. T), siehe: Wells (H. L.).
Walker (Ch.), Kondensationsprodd. von Acetessigätherhydrazid u. v. Oxalessigätherhydrazid 305.
Walker (I. W.), siehe: Purdie (P.).
Walker (J.), Methyläther d. Camphers. 98. — Konst. der Camphers. 739. — Elektrolyse v. äthylcamphersaurem Natrium 783. — Die Ester der Camphers. 783. — Siehe: Brown (A. C.).

Wallach (O.) u. Kerkhoff (Fr.), Derivv. des Carvols 1020.
Wallach (O.) u. Kuthe (M.), Menthylamin 85.
Wallis (H. W.), Anreicherung kiesiger Erze 997*.
Ward (H. A.), Ein japanischer Meteorit 1089.
Ward (M.), siehe: Frankland (P. F.).
Warington (R.), Nachw. u. Best. v. Blei in Weins. u. Citronens. 711.
Warmington (E.), Phenyluracil 642.
Warner (C. D.), Einfl. d. Elektrizität auf Lattichpflanzen 632°.
Warren (H. N.), Verflüssigung v. Gasen durch Elektrizität 9. — Künst. Darst. v. Mineralsulfiden 123. — Aufschliefsung von Zinnschlacken nach der Fluoridmethode 366. Magnesiumzinkeisen 512. — Eigentümliche Bildung des Siliciums 771. — Verb. v. O mit H 1005.
Warwick (H. S.), Elektrolyse ameisensaurer Salze 280.
Wauters (J.), Fälschungen in Belgien 267.
Weber (C. O.), Schiefsbaumwolle 758. — Oxydation v. Baumwolle in alkal. Bädern 759.
Weber (E.), Sektion Königsbrück und Radeberg 1043.
Wedding, Eisennickellegierungen 1096.
Wedel (R.), Doleritgebiet d. Breitfirst 276.
Wegner (G.), Darst. galvanischer Überzüge auf Aluminium 632*.
Weibel (E.), Neue Vibrionenart 542.
Weibull (M.), Analyse von Fischguano 131. — Verbesserung d. Brotes 952.
Weigert (L.), Unters. von Obstmost 139. 327.
Weigle (A.), Spektrophotometrische Unters. d. Salze aromatischer Basen 811.
Weinberg (A.), p-Amidoalkyl-o-toluidin 605.
Weinschenk (E.), siehe: Cushing (H.P.).
Weintraud (W.), Stickstoffumsatz bei Lebercirrhose 264.
Weinwurm (S.), Bildg. v. Eisenrost 407.
Weisberg (J.), Gehalt d. Zuckersäfte v. Magnesia u. Kalk 326.
Weiske (H.), Einfl. des Futters auf die Verdauung 120.
Weiss, Best. d. Fettgehaltes in d. Milch 589.
Weiss (C.), Best. d. Blausäuregehaltes im Bittermandelw. 503.
Weifsgerber (R.), siehe: Knövenagel (E.).
Weller, Weinstatistik 676.
Wells (H. L.), Cäsiummercurihaloide 342.
Wells (H. L.), Campbell (G. F.), Walden (P. T.) u. Wheeler (A. P.), Cäsium- u. Kaliumbleihaloide 465.
Wells (H. L.) u. Wheeler (H. L.), Doppelhalogenverbb. d. Silbers u. der Alkalimetalle 342. — Cäsium- und Rubidium-Chloraurate, sowie -Bromaurate 342.
Wells (J. G.), siehe: Morris (G. H.).
Wells (J. S. C.), siehe: Moses (A. J.).
Welmans (P.), Haltbare Jodquecksilberchloridlsgg. 960.
Wendt (G.), Entwicklung der Elemente [1026.]
Wenger (W. H.), Löslichkeit v. Weinstein in verd. A. 342. — Siehe: Kinney (W. J.).
Wense (W.), siehe: Naupert (A.).
Werner (A.), Basisches Calciumnitrat 18.
Werth (J.), Entstehung d. Diamanten 597.
Wesbrook (F. F.), siehe: Hankin (E.).
Weyl (Th.), siehe: Albu (A.).
Wheeler (A. P.), siehe: Wells (H. L.).
Wheeler (H. L.), Alkalijodate 337. — Doppelhaloide von Tellur mit Kalium, Rubidium und Cäsium 817. — Siehe: Wells (H. L.).
Wheelwright (E.), siehe: Bamberger (E.).
Whetham (W. C. D.), Ionengeschwindigkeiten 770.
White (E.), Proteïde 944.
Whitlock (T. C.), siehe: Dunnington (F. P.).
Wibel (F.), Chem. Laboratorium in Hamburg 237.
Wichmann (H.), Unters. d. Wassers für Brauereizwecke 628.
Widman (O.), Dihydrochinazoline 883. — Unsymmetrische Derivv. v. Phenylhydrazin 937. — Siehe: Söderbaum (H. G.).
Wiederhold (E.), Löslichkeit d. Harnsäure u. Mineralöle 870.
Wiener (E.), siehe: Gruber (M.).
Wiernik (J.) u. (S.), Analysen v. Salzsoolen 441.
Wijs (J. J. A.), Dissociation d. W. 1001.
Wildermann (M.), Cyklische Gleichgewichte 813.
Wiley (H. W.), Honig v. d. Aphis oder Blattlaus 691. — Extraktionsapp. 917. — Siehe: Ewell (E. E.).
Wilfarth (H.), Verss. mit stickstoffsammelnden Pflanzen 990.
Will (H.), Nachw. v. wilden Hefearten in Brauereihefen u. Jungbieren 547.
Willgerodt (C.), Aromatische Jodidchloride 301. 603.
Williams (G. H.), Vulkanische Gesteine d. South Mountain 127. — Grünschiefergebiete v. Menominee u. Marquette 49. — Schneid- u. Schleifmaschine 1083.
Williams (H.), Gewinnung v. Salzen aus Soolen oder anderen Lagg. u. Konzentration v. Lagg. 807*.
Williamson (S.), siehe: Tilden (W. A.).
Wilm (Th.), Fünffach-Schwefelantim 510.

Wilson (J. A.), Best. von W. u. freiem Fett in d. Seife 670.
Wilson (W. H.), Leuchtgasfabrikation 997*.
Winberg (H.), Fütterung v. Schweinen mit Reisfuttermehl 72°.
Winklehner (H.), Salzvorkommen in Südpersien 67.
Winkler (F.) u. Fischer (J.), Unters. d. Sekrete u. Exkrete 870.
Winterstein (E.), Das pflanzliche Amyloid 21. — Muttersubstanzen d. Holzgummis 22. — Verh. d. Cellulose gg. verdünnte Säuren und Alkalien 22. — Inversion einiger Kohlehydrate 470. — Tunicin 602.
Wischin (C.), siehe: Moraht (H.).
Wislicenus (J.), Natur d. Gemische v. Angelikasäuredibromür u. Tiglinsäuredibromür 975. — Kondensation v. Chloral mit Ketonen 932.
Wislicenus (J. A.), Geometrisch-isomere Crotonss. 413.
Wislicenus (W.), Einw. v. Diazobenzol auf Hydrazone 95. — Hydroxylamin 880.
Wislicenus (W.) u. Jensen (A.), Oxalessigester 87.
Wisselingh, siehe: Van Wisselingh.
v. Wissell (L.) u. Tollens (B.), Furfur- oder Furalkohol 418.
Witkowsky (A.), siehe: Olszewski (K.).
Witter (H.), siehe: Buchner (E.).
Wohl (A.), Diazobenzol 308. — Abbau d. Traubenzuckers 881.
Wolff (L.), Pyrazin 825.
Wolff (W.), Dinaphtoxanthen 389.
Wortmann (J.), Reine Hefen 216.
Wulff (C.), Nucleïnbasen 421. — Nachw. d. Harns. in d. Organen 801.
Wulff (G.), Zirkularpolarisation d. Lichtes in d. Krystallen d. wasserfreien Kaliumlithiumsulfats 954.
Wulfing (A.), siehe: Anilinölfabrik.
Wurtz (R.) u. Leudet, Pathogene Wrkg. d. Milchsäurebacillus 740.
Wynne (W. P.), o-Toluidinsulfons. 89. — Einw. v. Sulfurylchlorid auf Acet-o- u. p-toluidid 92. — Siehe: Armstrong (H. E.).
Wyrouboff (G.), Rotationsvermögen d. Lsgg. 4. — Kalium- u. Ammoniumtetrachromate 717.

Young (S.), Kritisches Volumen 146. — Siedepunkte verschiedener Fll. bei gleichem Drucke 147.
Young (S.) u. Thomas (G. L.), Kritische Dichte 146.
Young (S. W.), siehe: Orndorff (W. R.).
Young (W.), Gewinnung v. Mineralöl u. Ammoniak 192*.
Young (W. G.), Best. d. Chlors 1091.

Zahorsky (B.), Calciumoxychlorid 380.
Zanetti (C. U.), Konst. d. Homopyrrole 17. — Reduktionsprodd. d. o-Phenylendiessigs. 523.
Zecchini (F.), Brechungsvermögen d. Phosphors 461. 596. 716.
Zecher, Prüfung d. „Alpha-Separators" u. d. „Balance" 435.
Zehntner (R.), siehe: Nietzki (R.).
Zenoni (M.), Kondensationsprodd. d. Nitrobenzaldehyds mit Di- u. Monomethylresorcin 23.
Zimanyi (K.), Azurit 125.
Zincke (Th.), Einw. v. Chlorkalk und v. unterchloriger Säure auf Chinon 308. — Einw. v. Chlor auf Phenole 603. 773. — Die aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin entstehenden Oxine u. Eurhodole 886.
Zincke (Th.) u. Fuchs (O.), Umwandlung d. Ketochloride des Resorcins und Orcins in R-Pentenderivv. 775.
Zincke (Th.) u. Günther (H.), Überführung von Pentenderivv. in Indenderivv. 478.
Zincke (Th.) u. v. d. Linde (A.), Einw. v. Chlor auf Orcin 603.
Zinkeisen (W.), Fabrikation von Mineralww. 1075.
Zopf (W.), siehe: Liesenberg (C.).
Zuntz (N.), Ernährung des Herzens 1036.
Zuschlag (G.), siehe: Otto (R.).
Zweifel (A.), Darst. v. Kognak in Spanien 592.

II. Sachregister.

Abfallstoffe, Entfernung in Kopenhagen (Budde) 221.
Absorptionsapparat (Mann) 764.
Abwässer d. Cellulosefabriken, Reinigung (Bruck) 221. — Klärung (Löffler) 949. — Reinigung durch Ferrisulfat (Buisine, A. u. P.) 164.
Abwehr (Baumann) 504.
Acet-äthylmalonsäureäther (Michael) 13.
— akrylsäure (Hill u. Jennings) 823.
— amido-benzol (Jacobson) 886.
— — benzylanilin (Widman) 883. 884.
— — benzyltoluidin (Widman) 883.
— — nitrodiphenylamin (Kehrmann und Messinger) 211.
— anhydrocitronensäure (Klingemann) 930.
— essigäther, Einw. v. Diazobenzol (Bamberger u. Wheelwright) 94.
— — hydrazid, Kondensationsprodukte (Walker) 305.
— malonsäureester (Michael) 13.
— methylmalonsäureäther (Michael) 13.
— oxim, Benzylierung (Beckmann und Köster) 940.
— toluid (Claus, A. u. Stapelberg, E.) 1066.
— toluidid, Einw. von Sulfurylchlorid (Wynne, W. P.) 92.
— alylphenylharnstoff (Fritsch) 648.
Acetate schwacher Basen, kryoskopisches Verh. (Ghira) 810.
Aceto-cymon (Claus) 210.
— gallussäureester (Fritsch) 702.
— nitril (Scholl) 731; (Michaelis, A. und Siebert, H.) 1067; Kondensation mit Oxalester (Fleischhauer) 884.
— phenoncarbonsäurehydrazon (Gabriel u. Neumann) 883.
Aceton, Best. im Harn (Supino) 445. — Chlorierung (Fritsch) 772. — Einw. von Salpeters. (Behrend u. Schmitz) 823. — Fabrikation (Lowe) 190*. — Kondensation mit Benzoïn (Smith) 387. — Kondensationsprodd. mit konz. Schwefels. (Orndorff u. Young) 1008. — Volumetrische Best. (Robineau u. Rollin) 961.
— dicarbonsäure (v. Pechmann u. Neger) 721.
Acetonylaceton, Einw. v. Salpeters. (Angeli) 27.
Acetyl-aceton, Einw. v. Ammoniak u. v. Aminen d. Fettreihe (Combes, A. u. C.) 150. 151; auf Bromaceton (Magnanini) 932.
— — amin (Combes, A. u. C.) 150.
— äpfelsäure (Colson) 976.
— amidocampher (Claisen u. Manasse) 982.
— amin (Combes, A. u. C.) 150.
— chlorakrylsäure (Zincke) 774.
— cyanessigester, Kondensation mit Phenol (Held) 880.
— cytisin (Partheil) 35.
— dibromthymolat (Pellacani) 563.
— dipropionitril (Burns) 568.
— formazylwasserstoff (v. Pechmann) 93.
— harnstoff (Matignon) 345.
— methylamidobenzoësäure (Fortmann) 829.
— nitrocarbazol (Mazzara u. Leonardi) 347.
— phenyl-hydrazid (Michael) 13.
— — pyrazolidin (Michaelis, A. u. Lampe, O.) 1065.
— phtalazon (Liebermann und Bistrzycki) 737.
— piazon (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
— propionyläthan (Balbiano) 419.
— pyrazolidon (Knorr u. Duden) 386.
— trichlorkrotonsäure (Zincke) 774.
— triphenylphenol (Smith) 387.
— salol (Anschütz) 154.
Acetylen, Darst. (Maquenne) 469; (Travers) 560.
— dicarbonsäuredijodid (Bruck) 878.
Achate (Michel) 226.
Achroglobin (Griffiths) 55.
Acidbutyrometri (Gerber) 233.
Acidimetrie (Breutel) 230. — mit Boraxlsg. (Salzer) 956.
Ackerboden, Best. der Mineralsubstanzen (Berthelot u. André) 501. — organ. Bestandteile (Berthelot u. André) 848.
Ackererde, eigentümlicher Geruch (Berthelot u. André) 579. — flüchtige, stickstoffhaltige Verbb. (Berthelot) 579. — schwefelhaltige Verbb. (Berthelot und André) 579. — stickstoffhaltige Bestandteile (Berthelot u. André) 579.

Ackererden v. Gura u. Godofelassi (Sestini) 488.
Adeninpikrat (Wulff) 422.
Adeps lanae (Hirzel) 574; (Mente) 661; (Liebreich) 1040.
Adipinsäure (Perlmutter) 32.
Adonidodulcit (Merck) 344.
Adonit (Merck) 344. 692; (Fischer) 826.
Äpfel, Nachreifen (Kulisch) 272.
— most, Gärung mit verschiedenen Hefearten (Mach u. Portele) 218.
— säureverbindungen, Stereochemie (Colson) 976.
— sorten, Zus. (Mach u. Portele) 219.
Äthanalamin (Fischer) 385.
Äthenylmethyltoluylendiamin (Stephan) 526.
Äther, Mischungen mit Wasser (Marchis) 594.
Äthoxy-amidodiphenylamin (Jacobson, Henrich u. Klein) 831.
— ana-acetylamidochinolin, Darst. (Dahl & Co.) 72*.
— — benzoylamidochinolin, Darst. (Dahl & Co.) 144*.
— — monobenzoylamidochinolin (Vis und Löbell) 32.
— diphenyl-amin (Jacobson, Henrich und Klein) 832.
— — nitrosamin (Jacobson, Henrich und Klein) 831.
— nitrosodiphenylamin (Jacobson, Henrich u. Klein) 831.
— phenylmethylpyrazolidon, Darst. (Farbwerke) 998*.
— toluolsulfosäure (Remsen und Dashiell 781; (Dashiell) 832.
Äthyl-alkohol (de Bruyn) 599. — Hydrat (de Forcrand) 206. — als Lösungsmittel (de Bruyn) 296.
— apocinchenoxysäure (Königs) 888.
— apocinchensäure (Königs) 888.
— azobenzolcyanacetat (Haller u. Brancovici) 879.
— benzoylazobenzolcyanacetat (Haller u. Brancovici) 879.
— camphersäure (Walker) 783.
— chinolon (Decker) 394.
— chloramin (Berg) 1009.
— diphenyl-acetonitril (Klingemann) 1020.
— — dihydrotoluchinoxalin (Schilling) 526.
— — essigsäure (Klingemann) 1020.
— harnstoff (Matignon) 345.
— homoapocinchensäure (Königs) 889.
— kaliumdiäthylmalonat, Elektrolyse (Brown u. Walker) 929.
— isoamylthioharnstoff, Entschwefelung (Dixon) 517.
— merkaptol d. Acetons, Verh. im Stoffwechsel (Smith) 431.
— methyl-azobenzolcyanacetat (Haller und Brancovici) 879.
— — glutarsäure, Krystallform (Doss) 79.
Äthyl-methyl-propyläthylenglykol (Panfiloff) 636.
— naphtophenazonium-hydroxyd (Fischer u. Franck) 524.
— naphtylendiamin (Harris) 525.
— tartrons. (Brunner, K.) 1064.
— thionaminsäure (Michaelis u. Storbeck) 980.
— pyridon (Decker) 394.
— toluylendiamin (Schilling) 526.
— xylylketon (Claus) 209.
Äthylen, Molekularrefraktion (Gladstone) 555. — Verh. bei der Explosion mit weniger als seinem eigenen Volum Sauerstoff (Lean und Bone) 79.
— chlorhydrin, Einw. v. Phenylhydrazin (Alvisi) 937.
— diäthyl-äthylendiaminbromid, Krystallform (Fock) 927.
— — sulfon, Verh. im Stoffwechsel (Smith) 431.
— diamindiacetyltartrat (Freundler) 417.
— dibromthymolat (Pellacani) 563.
— dinaphtyldiamin, Acidoxylderivate (Bischoff u. Hausdörfer) 91.
— diphenyl-diamin, Acidoxylderivate (Bischoff u. Hausdörfer) 89.
— — sulfon (Otto u. Tröger) 936.
— ditolyl-diamin, Acidoxylderivv. (Bischoff u. Hausdörfer) 89.
— — sulfon (Otto u. Tröger) 936.
— oxyd, magnetische Drehung u. Brechungsvermögen (Perkin) 765. — Struktur (Armstrong) 809.
Äthyliden-diäthylsulfon, Verh. im Stoffwechsel (Smith) 431.
— propionsäure (Fittig) 412; (Viefhaus) 930.
Ätzbaryt, Fabrikation (Kestner) 181.
Ätznatron, Fabrikation (Bamberg) 807*.
Affinität, Deutung (Sachse) 769.
Affinitätsgrößen organ. Säuren (Walden, P.) 147. — der Basen (Lellmann und Görtz) 1010.
Agathin (Goldmann) 659.
Agavose (Michaud u. Tristan) 21.
Akonit-alkaloide (Dunstan und Harrison) 654; (Dunstan u. Carr) 655.
— säure, Anhydroderivv. (Easterfield und Sell) 83.
— sorten, Zus. (Dunstan u. Carr) 655.
Akridin, neues (Volpi) 573.
Akridylpropionsäure (Volpi) 573.
Akrylsäureester (Buchner) 724.
Alangin (Schuchardt) 399.
Alanin, Verh. bei höherer Temperatur (Drechsel, E.) 85.
Alban (Österle) 356.
Albit (Brauns) 1041.
Albuminoidammoniak, Best. (Gill) 663.
Albumosen (Kühne) 312. — Diffusion (Kühne) 313.
— pepton (Deiters) 433.

Aldehyd, Bildung bei der Alkoholgärung (Röser) 837.
Aldoxime d. Paraffinreihe (Dunstan und Dymond) 931. — stereoisomere (Hantzsch) 938.
Aldurete (Fromm) 1017.
Alexine (Hankin) 260.
Alizarin (Schunck) 185. — Formamide (Prud'homme und Rabaut) 699. — Oxydationsprodd. (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.) 1102*.
— bordeaux (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 1079*.
— chinolin, Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 1103*.
— farbstoffe, stickstoffhaltige (Farbenfabriken) 552*.
Alkali-aluminate, Darst. (Bayer) 408*. — Zers. durch CO_2 (Ditte) 598.
— carbonate, Bildungsweise in d. Natur (Hilgard) 437.
— chromate, Fabrikation (Kestner) 181.
— jodate (Wheeler, Penfield) 337.
— jodide (Robineau u. Rollin) 129.
— metalle, Superoxyde (Castner) 630*.
— phosphate, elektr. Leitfähigkeit (Berthelot, D.) 294.
salze, Molekularvolum (Traube) 455.
— sulfide, Best. (Ferrier) 142.
— metrie, Borax als Grundlage (Rimbach) 581.
Alkalien, Best. in Silikaten (Low) 664. — Darst. (Bott) 807*.
Alkalierdfluoride (Poulenc, C.) 1062.
Alkaloid d. Thees (Allen) 214.
Alkaloide (Parry) 34. — Best. in d. Chinarinden (Kürsteiner, C.) 137; in Extrakten (van Ledden-Hulsebosch) 664. — aus Corydalis cava (Merck) 352. 702. — v. Corydalis nobilis (Birsmann) 35. — des Leberthrans, Wrkg. (Bouillot) 160. — Lokalisierung in d. Pflanzenzelle (Stal, W. C.) 49. — mafsanalytische Best. (Allen, A. H.) 137; (Léger, E.) 137. — Nachw. in Droguen (Caspari jun.) 370. — der Papaveraceen (Schmidt) 785. — pflanzliche, Auffindung (Hugouneng) 369. — in Strychnossamen, Sitz ders. (Gerock u. Skippari) 37. — d. weifsen Lupine (Soldaini) 101. 702. — der Wurzel von Sanguinaria canadensis (König u. Tietz) 785.
Alkaloidgehalt d. Rinde u. Samen v. Strychnos (Beckurts) 37.
Alkohol, Bildg. während d. Gärung im Verhältnis zur Hefe (Mach u. Portele) 218. — Best. d. Fuselöls (Gebek u. Stutzer) 762. — Reinigung (Bell) 906.
— gärung, Bildg. v. Aldehyd (Röser) 837. — Einw. d. Calciumsulfits (Chiaromonte) 371.
— gärungspilze (Hansen) 756.
— wassergemenge, Dest. (Sorel) 819.
Alkohole, Einw. v. HF (Meslans) 205. — Hydrate (de Forcrand) 205.
Alkylaniline, Gehaltsbest. (Vaubel) 859.
Allantoin (Matignon) 346.
Alloisomerie (Michael) 243. 685.
Alloxan (Matignon) 692.
Alloxanylamidoditolylamin (Kühling) 732.
Allyl-essigsäure (Fittig) 412.
— malonsäure (Fittig) 412.
— methyl-äthylcarbinol (Saytzeff) 635.
— — hexylcarbinol (Bojanus) 636.
— sulfocarbamid, Wrkg. (v. Hebra) 22.
— verbindungen, isomere (Stohmann und Langbein) 248.
Aloin, Wrkg. auf d. Nieren (Brandenburg) 895.
Alpha-Separator (Zecher) 435.
Aluminate, alkal., Zers. (Ditte) 558. — Darst. (Claus) 191*. — Zers. durch CO_2 (Ditte) 598.
Aluminium, Anw. zu Laboratoriumsgeräten (Bornemann) 292. — Best. im Ferroaluminium (v. Jüptner) 665. — Darst. u. Anw. (Köhler) 873. — Einfl. auf d. Kohle in Eisenkohlelegierungen (Hogg) 905. — Einw. lufthaltigen W. (Mylius u. Rose) 873. — galvan. Überzüge (Wegner) 632*. — Haltbarkeit (Hunt) 512. — Legierung mit Weifsguís (Hjelt) 204. — Löten (Heaton) 996*. — Lötverfahren (Novel) 672 — Reinigen und Polieren 1096. — Verh. zu Quecksilbersalzen (Klaudy, J.) 201. — Widerstandsfähigkeit gegen W. (Göpel) 251.
— antimonür (Roche) 924.
— gegenstände, Lackieren (Friedrich) 1030*.
— legierungen (Styffe, K.) 1096.
— lot, Darst. (Lançon) 1030*.
Alumnol (Schärges) 575; (Goldmann) 659. — Darst. 843.
Amalinsäure (Matignon) 693.
Amarsäure (Klingemann) 882.
Ameisensäureäther, Kondensation (Anderlini u. Borisi) 12. 207.
Amethyst (Michel) 226.
Amide, Einw. v. Thionylchlorid (Michaelis, A. u. Siebert, H.) 1067.
Amidine (Bamberger u. Lorenzen) 737.
Amido-acetal, Derivat (Marckwald und Ellinger) 385.
— acetaldehyd (Fischer) 385. 828.
— acetnaphtalid, Monosulfos. (Dahl & Co.) 1028*.
— äthoxydiphenylamin (Jacobson, Henrich u. Klein) 831.
— alkyltoluidin (Weinberg) 605.
— benzaldehyd, Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 1102*.
— benzoësäuren, Isomerie (Ochsner de Coninck) 696. 738. 937.
— benzyl-acetanilid (Widman) 883.
— — anilin (Widman) 883.

Amido-campher (Claisen u. Manasse) 982.
— crotonsäureanilid, Darst. (Farbwerke) 999*.
— dialkyltoluidine (Bernthsen) 89.
— dimethylanilin (Hantzsch) 937.
— diphenyl amin (Fischer u. Heiler) 605.
— — phenylendiamin (Fischer u. Heiler) 606.
— ditolylylamin, Einw. auf die Verbb. d. Alloxanreihe (Kühling) 732.
— gruppe, Ersatz durch Halogene (Armstrong u. Wynne) 258.
— isochinolin (Fortner, P.) 1069.
— naphtol, Acetylverbb. (Michel u. Grandmougin) 98. — Einw. von salpetriger Säure (Meldola) 893.
— — äther, Derivv. (Heermann) 213.
— — disulfosäure (Cassella & Co.) 1056*.
— — monosulfosäuren (Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation) 285*.
— — sulfosäure (Conrad u. Fischer) 155.
— orthophosphorsäure (Stokes) 816.
— phenol (Gattermann u. Koppert) 518. — Derivv. (Ikuta) 520.
— — disulfosäuren, Darst. (Geigy & Co.) 448*.
— phenyl-indulin (Fischer u. Hepp) 477.
— — phenetidin (Jacobson, Fertsch und Fischer) 831.
— — rosindulin (Fischer u. Hepp) 477. 478.
— phosphorsäure (Stokes) 815.
— säuren, Bildg. aus den Anhydriden zweibasischer Säuren (Hoogewerff und van Dorp) 565.
— salicylsäure (Neifse) 174.
— tetrazotsäure (Förster) 606. — Darst. (Thiele) 592*.
— tolylurethan (Schiff) 782.
— oxime, Einw. von Benzolsulfochlorid (Pinnow) 782.
Amidolentwickler (Mathet) 966.
Amine, aromatische, Einw. v. $POCl_3$ und $PSCl_3$ (Rudert) 829. — aromatische, Verbb. mit Äpfels. u. Fumars. (Giustiniani) 256. 696. — Überführung in Diazoimide (Nölting u. Michel) 389.
Amino-dimethylpyrimidin (Combes, A. u. C.) 152.
— methylenglutakonsäuremethylester (von Pechmann) 645.
Ammoniak, Gewinnung (Young) 192*; (Pennock) 966. — Nachw. (de Koninck) 795. — Verbrennung (Schulze) 295.
— sodafabrikation (Fassbender) 867. 1049. 1096. — Ablaugen (Schreib) 180.
— sodaprozefs (Pennock) 671.
— verbb. d. Metalle (Petersen) 148.
Ammonium acetat, Darst. (Smith) 807*. — Wiedergewinnung (Smith) 996*.
— tetrachromat (Wyrouboff) 717.
— nitrit, Zers. (Angeli u. Böris) 200.
— pikrat (Stoeder) 516.
— sulfocyanat (Matignon) 845.
Ammoniumverbb. (Decker) 99.
Ampelochromsäuren (Gautier) 429.
Amphibolite (Melzi) 277.
Amphibolschiefer (Melzi) 277.
Amyl-alkohol, normaler primärer (Tissier) 599.
— camphersäureäther (Cazeneuve) 535.
— ester, Bildung (Nernst und Hohmann) 812.
— thionaminsäure (Michaelis u. Storbeck) 980.
Amylen, Darst. (Kahlbaum) 997*. — käufliches, Zus. (Kondakow) 383.
Amyloid, pflanzliches (Winterstein) 21.
Amyloide Entartung (Czerny) 893.
Amylomyces Rouxii (Calmette) 43.
Analcim (Brauns) 1041; (Kemp, J. F.) 1088.
Analgen (Vis u. Loebell) 32; (Goldmann) 659.
Analyse durch Elektrolyse (Classen) 501. 1090; (Rüdorf) 956. — der Nahrungsmittel (Crispo) 1088. — quantitative, durch Elektrolyse (Rüdorff, F.) 128.
Analysenresultate, Berechnung (Voorhees, E. B. u. L. A.) 915.
Andalusit, neues Vork. (Michel-Lévy) 224.
Andesite d. Siebengebirges (Grofser) 497.
Andirin (Hiller Bombien) 37.
Angelikasäure, Bromadditionsprodukte (Fittig) 149. — Verzeichnis d. Litteratur (Talbot) 10.
— dibromür (Wislicenus) 975. — Krystallform (Fock) 927.
Angelin (Hiller-Bombien) 37.
Anhydroecgonin (Einhorn u. Tahara) 609.
Anilido-indulin (Fischer u. Hepp) 477.
— naphtazin (Fischer u. Hepp) 480.
— naphtindon (Fischer u. Hepp) 479.
— naphtochinon-anilid (Zincke) 309.
— — dianil (Fischer u. Hepp) 480.
— nitrophenetol (Jacobson, Fertsch und Fischer) 831.
— oxydiketotetrahydronaphtalin (Zincke) 309.
— oxynaphtochinon (Zincke) 309.
— phenetidin (Jacobson, Fertsch u. Fischer) 831.
— phenol (Dierbach) 24.
— phenyl-isorosindulin (Fischer u. Hepp) 478.
— — naphtindulin (Fischer u. Hepp) 479.
— salicylsäure (Dierbach) 24.
Anilin, Chlorderivv. (Berg) 604. — Einw. v. H_2O_2 (Schunk u. Marchlewski) 257. — Umwandlung in Nitrobenzol (Bamberger u. Meimberg) 646.
— gallat (Schiff) 27.
— öle, Analyse (Reinhardt) 865.
— schwarz, Anw. (Schmid) 678.
Anilinomethylenglutakonsäure (v. Pechmann) 645.
Anomit (Fouqué) 226.
Anstrichmasse (Robson) 1031*. — für Eisen

(Aktiengesellschaft f. Asphaltierung und Dachbedeckung) 447*.
Anthrachinon (Armstrong) 77.
Anthracen, Einw. v. Salpeters. (Perkin u. Mackenzie) 99.
— reihe, Synthesen (Linebarger) 350.
Anthracite, Ursache d. schwarzen Farbe (Luzi) 853.
Anticholeravaccination (Klein) 946.
Antikörper in d. Milch (Brieger u. Ehrlich) 620.
Antimon, Einw. auf Chlorwasserstoff (Ditte u. Metzner) 197. — Best. (Smith, E. A.) 1096. — Gewinnung auf nassem Wege (Hering) 283. — Legierung mit Al (Roche) 924.
— gehalt oberharzer Erze (Hampe) 401.
— oxyd, Einw. von Kali u. Natron (Cormimboeuf) 250.
— pentasulfid (Wilm) 510.
Antinonnin (Stettner) 395.
Antipyrin (Thoms) 708; (Stock) 988. — Nebenwirkg. (Freudenberg) 489.
— abkömmling, chlorhaltiger (Farbwerke) 998*.
Antiseptica, Mischungen (de Christmas) 541. — Prüfung (Spirig) 860.
Antispasmin (Merck) 845.
Aphis, Honig (Wiley) 691.
Apoatropin (Merck) 350. 702.
Apocinchen, Oxydationsprodd. (Königs) 888.
Apocotinin (Pinner) 889.
Apparat zur Extraktion der im W. gel. Gase (Bremer) 580. — zur Fettextraktion (Voorhees, E. B. u. L. A.) 915.
Arachinsäure (v. Grossmann) 820.
Aragonit, Bildungswärme (Le Chatelier) 594.
Arbeitsleistung (Zuntz) 1036.
Aromatische Verbb., Konst. u. physikal. Konstanten (Hodgkinson und Limpach) 715.
Arsen, Best. (Bäckström) 663; in Eisenerzen (Pattinson, J. und H. S.) 710. — Fällung, als Pentasulfid (Neher) 319. — Trennung v. Bi (Neher) 319.
— gehalt oberharzer Erze (Hampe) 401.
Arsenige Säure, Einw. auf den tierischen Organismus (Araki) 62.
Arsenkies, kobalthaltiger (Hoffmann, G. C.) 1087.
— kiese (Scherer) 998.
Artesische Brunnen in Philadelphia (Carter) 619.
Arzneimittel, Löslichkeit in Benzol (van Eyk) 171. — aus d. Jahre 1892. (Goldmann) 659.
Asaprol (Stackler u. Dubief) 170.
Asbolin (Béhal u. Desvignes) 173.
Asparagin, Bedeutung als Nahrungsstoff (Gabriel) 362; (Voit, K.) 363. — Nährwert (Baldi) 892.
Asphalt v. Trinidad (Richardson) 852.
— steinmasse (Trobach und Huppertsberg) 712*.
Aspirator (Reatz) 553.
Assamin (Kobert) 33.
Atacamit (Dupont u. Jansen) 899.
Atmosphäre, Kohlensäuregehalt (Pachar, H.) 8. — Konst. (Phipson) 771.
Atmung d. Pflanze, normale (Detmer) 106.
Atmungsintensität von Schattenpflanzen (Mayer) 485.
Atome, relative Massen (Mallet) 378. 506.
Atomgewicht, Best. durch d. Grenzmethode (Hinrichs) 920. — Zusammenhang mit d. Krystallwinkeln (Tutton) 713.
Atomgewichte, System (Leduc) 593. — Berechnung (Hinrichs) 809.
Atomvolum d. Elemente (Traube) 455.
Atropin (Merck) 350. 702; (Schmidt) 656. — Wirkg. auf d. Atmung (Vollmer) 110.
— vergiftung (Binz) 489.
Augit (Schmidt) 124; (Ehrenfeld) 851.
— diorit (Cross, W.) 1085.
Aurotin (Hall) 563.
Awaruit (Ulrich) 491.
Axinit d. Pyrenäen (Lacroix, A.) 66.
Azimidotoluol, Oxydation (Bladin) 646.
Azine, Ammoniumverbb. (Fischer u. Franck) 524.
Azo-benzil (Japp u. Murray) 646.
— benzol (Armstrong) 247; (Bamberger u. Meimberg) 646. — elektrolytische Reduktion (Elbs) 517.
— — cyanessigester (Haller u. Brancovici) 879.
— — dicarbonsäure (Paal und Fritzweiler) 805.
— — pyrazoloncarbonsäure (von Rothenburg) 641.
— benzyl-alkohole (Neubert) 211.
— — anilin (Lellmann u. Mayer) 258.
— farbenspektra (Grebe) 279.
— farbstoff, brauner, aus Toluylendiaminsulfosäure und Phenylendiamin (Öhler) 872*. — roter, Darst. auf d. Faser (Farbwerke) 240*.
— farbstoffe, beizenfärbende (Farbenfabr. vorm. Bayer & Co.) 1079*. — Darst. aus Dehydrothio-m-xylidinmonosulfos. (Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation) 447*. — aus Naphtoltrisulfosäuremonoamid (Farbwerke) 240*. — beizenfärbende (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.) 1079. — violette, blaue, graue bis schwarze (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.) 871*.
— gruppen, intramolekulare Bildg. (Lellmann u. Mayer) 258.
— imid, Bildg. (Nölting, Grandmougin u. Michel) 86.
— imide, Synthese (Nölting u. Michel) 600.
— körper, gemischte (Bamberger u. Lorenzen) 307.
— rot auf Alizarinblau (Elbers) 1031*.
— verbindungen, gemischte (v. Pechmann) 93; (Oddo u. Ampola) 1015. — Reduktionsprodd. (Jacobson, Fertsch u. Fischer;

Jacobson, Henrich u. Klein) 831; (Jacobson) 885.
Azoxybenzol, elektrolytische Reduktion 517.
Azurit vom Lauriongebirge (Zimanyi, K.) 125.

Bacillus aethaceticus (Frankland) 46. — welcher Ameisensäure u. Formaldehyd assimilieren kann (Löw, O.) 47. — caucasicus (Beyerinck) 619. — coli (Dunbar) 105. — gasbildender, im Harn bei Cystitis (Schow) 220. — membranaceus amethystinus mobilis (Germano, E.) 47. — d. menschlichen Tuberkulose (Christmann) 946.
Bakterien im Darmkanal des Menschen (Jakowski) 431. — Entwicklung bei niederen Temperaturen (Forster) 44. — d. Fäulnis (Ottolenghi) 484. — lichtgebende (Eijkman, C.) 104. — Schwefelwasserstoffbildg. (Balistreri) 859; (Rubner) 482. — Wachstum u. Virulenz (Krüger) 484. — Wanderungen d. Schwefels im Stoffwechsel (Rubner) 483. — der Zahncaries (Jung) 946. — Zus. (Cramer) 543.
Bakteriologie (Schuppan) 1033. — des W. (Frankland u. Ward) 45.
Bakteriologische Praxis (Drossbach) 104. — Technik (Tröster, C.) 43.
Bacterium coli commune (Peré) 741. — d. Harns, Entwicklung v. H_2S (Karplus) 484.
Baddeleyit (Dana, J. D. u. E. S.) 1085.
Balance (Zecher) 435.
Bamle, neues Mineral (Michel) 852.
Barbitursäure (Matignon) 692.
Barium, Trennung vom Strontium (Browning) 133.
— carbonat, Darst. (Brock u. Marsh) 630*.
— fluorid (Poulenc, C.) 1062.
— zinkat (Bertrand) 203.
Barometerstand, Reduktion auf 760 mm (Böckhout) 682.
Baryt, Darst. (Brins Oxygen Company u. Murray) 191*. — Fabrikation (Kestner) 181. — Krystalle (Moissan) 199.
Basalt (Williams) 127. — v. Mesa (Cross, W.) 1085. — vom Puy de Montaudon (Gonnard, F.) 1088.
Basalte, norddeutsche (Rinne) 855. — veronesische (Nicolis u. Negri) 276.
Base, neue, aus Corydalis cava (Dobbie u. Lauder) 784.
Basen, aromatische, spektrophotometrische Unters. d. Salze (Weigle; Meyer) 811. — nitro- u. amidobenzylierte (Lellmann u. Mayer) 257. — stickstoffhaltige, aus Brenztraubens. u. alkylierten o-Diaminen (Messinger u. Kehrmann) 71*.
Batterien, elektrische, Verbesserungen (Bull) 190*. — galvanische (Nunau u. Nelson) 630*.
Baumwolle, Oxydation in alkal. Bädern (Weber) 759.
Baumwoll-farbstoffe, gelbe, aus Dehydrothio-p-toluidin (Farbenfabriken) 551*. — substantive, aus Diamidophenanthrenchinon (Litthauer) 907.
— pflanze, Zus. (Mac Bryde) 744.
Behenolsäure, Einw. d. Schwefels. (Holt u. Baruch) 877. — Oxydationsprodd. (von Grossmann) 820.
Behenoxylsäure (v. Grossmann) 820.
Behensäure (Talanzew) 639.
Beize, graue, für Holz 1098.
Beizen, wasserdicht machende (Chevallot u. Girres) 372. — der Wolle mit Chrom (Liechti, L. u. Hummel, J. J.) 1098.
Belladonnin (Merck) 350. 702.
Benzaldehyd, Kondensation mit Desoxybenzoin (Klingemann) 882.
— amylthionaminsäure (Michaelis u. Storbeck) 980.
— isobutylthionaminsäure (Michaelis) 979.
— propylthionaminsäure (Michaelis u. Storbeck) 980.
Benzal-acetalamin (Fritsch) 702. 828.
— pyrazolon-carbonsäure (v. Rothenburg) 641.
— — carbonylbenzalhydrazin (v. Rothenburg) 641.
— tetrazylhydrazin (Thiele u. Marais) 647.
Benzamaron (Klingemann) 882. 1018.
Benzamarone, raumisomere (Knövenagel u. Weifsgerber) 698.
Benzidin, Darst. (Erdmann) 782. — Polymethylenbasen (Schiff) 783.
— dicarbonsäure (Paal u. Fritzweiler) 305.
— sulfat, Darst. (Teichmann) 532.
Benzil-dioxim (Beckmann u. Köster) 940.
— hydrazon, Reduktion (Purgotti) 571.
— oxime (Auwers u. Siegfeld) 937.
Benzilam (Japp u. Murray) 646.
Benzimidazol mit Chloral (Bamberger und Berlé) 778.
— carbolsäure (Bamberger u. Berlé) 776.
— dicarbonsäure (Bamberger u. Berlé) 776.
Benzimidazole (Bamberger und Lorenzen) 734; (Bamberger u. Berlé) 775. — Addition v. Chloral (Bamberger und Berlé) 778.
Benzoë v. Sumatra (Lüdy) 751; (Schmidt) 752.
Benzo-chinon, Additionsprodd. (Clark) 301.
— methyl-bromphenyldihydrodiazin (Widman) 884.
— — phenyldihydrodiazin (Widman) 883. 884.
— — tolyldihydrodiazin (Widman) 884.
— nitril (Michaelis, A. u. Siebert, H.) 1067.
— phenon, Modifikationen (Tanatar) 981.
— phenone, symmetrische, Oxime (Cathcart jun., W. R.) 96.
— phenylpyridazolon (v. Rothenburg) 651.
— resinol (Lüdy) 751.

Benzoin, Kondensation mit Aceton (Smith) 387.
Benzol, Gewinnung (Heinzerling, Ch.) 1104*. — hydrierte Derivv. (Baeyer) 518. — Hydrogenisation (Kischner) 519.
— azocyan-brenztraubensäureester (Fleischhauer) 885.
— — essigäther (Krückeberg) 212.
— azokresetol (Jacobson) 886.
— azokresotinsäure (Blanck) 775.
— azonaphtalin (Nietzki u. Zehntner) 536.
— hydrazonaphtalin (Nietzki u. Zehntner) 536.
— induline (Fischer u. Hepp) 476.
— sulfamide (Hinsberg) 26.
— sulfinsäure-äthyläther (Otto) 603.
— methyläther (Otto u. Rössing) 562.
— sulfon-amidoazobenzol (Hinsberg) 26.
— — benzidin (Hinsberg) 26.
Benzosol (Jolles) 668. — Vergiftung (v. Jaksch) 910.
Benzoyl, Nachw. in organ. Verbb. (Léger) 232.
— acetal-amid (Fritsch) 702.
— — amin (Fischer) 828.
— akrylsäure (Königs u. Wagstaffe) 732.
— amido-campher (Claisen u. Manasse) 982.
— — phenylpropionsäure (Erlenmeyer jun.) 1018.
— — zimmtsäure (Erlenmeyer jun.) 1018.
— — — laktimid (Erlenmeyer jnn.) 1017.
— benzoacetodinitril (Burns) 567.
— bromcarbazol (Mazzara u. Leonardi) 570.
— chlorid, Einw. auf Ammoniak (Lehmann) 23.
— diacetonitril (Burns) 567.
— dibromthymolat (Pellacani) 563.
— dipropionitril (Burns) 567.
— essigsäureanilid (Warmington) 643.
— formoin (Abenius u. Söderbaum) 305.
— phenylpyrazol (Buchner u. Fritsch) 516.
— pyrazolidon (Knorr u. Duden) 386.
— salicin (Pharmakowski) 549.
— urethan (Hantzsch) 937.
Benzyl-acetalamin (Fischer) 828.
— amin, Einw. des Thionylchlorids (Michaelis u. Storbeck) 980. — Chlorderivv. (Berg) 604.
— chloramin (Berg) 605.
— dichloramin (Berg) 605.
— dihydropyridin, Bildg. aus Benzylglutakons. (Ruhemann) 393. 537.
— fumarimid (Giustiniani) 257.
— hippursäure (Erlenmeyer jun.) 1018.
— malimide (Giustiniani) 257.
— methylphenylbenzenylamidin (Beckmann u. Fellrath) 212.
— phenyl-benzenylamidin (Beckmann und Fellrath) 212.
— — benzylthioharnstoff (Dixon) 833.
— — semithiocarbazid (Dixon) 97.
— silikat (Stokes) 23.
Benzyliden-amidophenol (Hägele) 606.
Bezyliden-desoxybenzoïn (Knövenagel und Weifsgerber) 698.
— desoxybenzoin (Klingemann) 882.
— phenylpyrazolidin (Michaelis, A. und Lampe, O.) 1065.
Berberin, reines, Darst. (Merck) 352.
Berberinum carbonicum cryst. (Merck) 352. 702.
Bergamiol (Schimmel & Co.) 985.
Bergapten (Pomeranz) 539.
Bernstein-öl, Entfärbung (Jolles) 944.
— säureäther, Kondensation (Anderlini u. Borisi) 12. 207; mit Methylcyanid (Fleischhauer) 885.
Beryll (Kunz) 901. — Phosphorsäuregehalt (Robinson) 67.
— erde, Darst. aus Beryll (Gibson) 512.
Beryllium (Gibson) 512.
Bienenwachs, Analyse (Benedikt) 325.
Bier in Flaschen, Hefentrübung (Delbrück) 329. — Gehalt an Bors. (Brand) 184. — Krankheiten (Hansen) 330. 756. — Macedonisches (Könyöki) 868.
Biere, braunschweigische (Frühling, R.) 72*.
Bierwürze, Lüftung (Reinke) 372. — Vergärbarkeit (Reinke) 547.
Bimsstein aus d. Brohlthale (Goldberg) 854.
Binnitkrystalle (Baumhauer) 953.
Birnen-pektin (Bauer) 387.
— sorten, Zus. (Mach u. Portele) 219.
Bisdimethoxylmetaindolon (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
Biskuit (Balland) 166.
Bismutum salicylicum (Vulpius) 986. — basicum (v. Heyden Nachf.) 987; (Schubardt) 1076.
Bittermandelwasser, Best. d. Blaus. (Weifs) 503.
Bitumen v. japanischer Kohle (Smith und Chorley) 902.
— krystallinischer Gesteine in Schweden (Nordenskiöld) 853.
Blattlaus, Honig (Wiley) 691.
Blausäure, Best. im Bittermandelw. (Weifs) 503. — Nachw. (Autenrieth) 773.
Blei, Atomgewicht (Hinrichs) 634. — Best. (Knight) 798; eines O-Gehaltes (Lunge u. Schmid) 867. — Doppelhaloide mit Kalium (Herty) 719. — Legierungen (Heycock u. Neville) 205. — Maßanalytische Best. (Knight) 666. — Nachw. (Hugounenq) 369; (Aller) 858; u. Best. in Weins. u. Citronens. (Warington) 711. — Stearinsaures u palmitinsaures (Lidow) 637. — technische Best. (Low) 666.
— chromat, hygienische Unterss. (Lehmann) 1036.
— erze, Behandlung (Cobley) 807*. — silberhaltige, Verschmelzung (Beardsley) 808*.
— haloide, Reaktionen mit Alkalihaloiden (Field) 818.
— schweif (Hampe) 401.

Blei-silbererze, zinkhaltige, Verhüttung (Hünicke) 964.
— vergiftung (Goetze) 892.
— vitriol (Genth, F. A.) 1084.
— weifs (Wibel) 238. — Bereitung (Smith) 807*. — Fabrikation (Smith) 996*.
Bleichen von Seide (Pentecost, S. J.) 1099.
Blenden, Analyse (Jean) 855.
Blöfsen, Unterss. (v. Schröder u. Pässler) 966.
Blueït (Dana, J. D. u. E. S.) 1085.
Blut, Best. d. Zuckers (Seegen) 135; — defibriniertes, Einfl. v. Säure u. Alkali (Hamburger) 260. — Einfl. des Lichtes (Grafenberger) 59. — Enteiweifsung zur Zuckerbest. (Seegen) 369. — klinisch-experimentelle Unters. (Grawitz, E.) 163. — gerichtlicher Nachw. (Struve) 806. — Nachw. v. Kohlenoxydgas (Landois) 958. — oxydierende Wirkg. (Salkowski, E.) 61. — Peptosaccharifikationsvermögen (Lépine) 613. — spektroskopisches Verh. nach Aufnahme von schädlichen Gasen (Bider, G.) 111. — Unters. in d. Tropen (Eijkman, C.) 55. — Verarbeitung (Cosineru) 631*. — Vork. v. Glykogen (Salomon) 54. — Wrkg. mäfsiger Säurezufuhr (Jaquet, A.) 110.
— alkaleszenz, Änderung durch Muskelarbeit (Cohnstein, W.) 60.
— ferment, zuckerbildendes (Bial) 789.
— gaspumpe, selbstthätige (Kossel und Raps) 913.
— laugensalz, gelbes (Autenrieth) 778.
— plasma, Zus. (Harnack) 429.
— serum, bakterientötende Eigenschaft (Emmerich, Tsuboi u. Steinmetz; Loew, O.) 55; (Buchner) 359. — keimtötendes Vermögen (Bonaduce) 747. — Verh. gg. Mikroorganismen (Pansini) 748.
Boden, Durchlässigkeit (Houdaille u. Semichon) 271. — Entgiftungskraft (Otto) 220. 948. — Phosphorsäuregehalt (Dehérain) 116. — Selbstreinigung oder Entgiftung (Helbig) 948. — Untersuchung (Kühn) 229; (O'Brine) 865.
— impfung (Wilfarth) 990.
Boletus Satanas (Bourquelot) 612.
Bor, Atomgewicht (Aston u. Ramsay) 9. 511; (Rimbach) 557. — Linienspektrum (Eder, J. M. und Valenta, E.) 1057. — spez. Wärme (Moissan, H. und Gautier, H.) 1061.
— säure im Biere u. Hopfen (Brand, J.) 184.
Boraxlösung, normale (Salzer) 662.
Bornesit (Flint u. Tollens) 420.
Bornyl-acetat (Schimmel & Co.) 985.
— formiat (Schimmel & Co.) 985.
— valerianat (Schimmel & Co.) 985.
Branntwein, Farbstoff (Roeser) 959. — Entfuselung (Bornträger) 183. — aus Rosinentrebern, Analyse (Burcker) 372.
Brasilinmethyläther (Schall) 315.
Brasilit (Dana, J. D. u. E. S.) 1085.
Brassidinsäure, Oxydation (Schukowsky) 639. — Verwandlung in Isoerukas. (Lebedew) 638.
Brassoidinsäure (Saytseff, M. C. u. A.) 638.
Brassylsäure (v. Grofsmann) 820.
Brauerpech, Analyse (Brand) 668.
Brauwässer, Einfl. einiger Salze (Matthews) 868. — Salze (Glendinning) 756. — biologische und zymotechnische Analyse (Holm) 906.
Braunkohlenteer, Phenole (v. Boyen) 22.
Brechung zweiaxiger Krystalle (Perrot) 454.
Brechungsindex (Féry) 247.
Brennmaterialprobe, Berthier'sche (v. John und v. Fullon) 758.
Brenzschleimsäureamid, Derivv. (Saunders) 723.
Brenzschleimsäuren (Hill und Hendrixson) 821.
Brenztraubensäure (Büchner) 821. — Äthyläther (Genvresse) 600. — Derivv. (Simon) 600. — Einw. v. H_2S (Lovén) 514.
Brenzweinsäure, Ester (Braunschweig) 600. 689.
Brioniahars (Masson) 845.
Brom, Nachw. (Kebler) 365; neben Cl u. J (Torrey; Dunnington) 663.
— aceton, Einw. v. Acetylaceton (Magnanini) 932.
— aurate (Wells u. Wheeler; Penfield) 342
— benzoylformamid (Russanow) 96.
— benzoylformoxim (Söderbaum) 304.
— bernsteinsäure, Einw. d. W. (Tanatar) 206.
— crotonsäuren (Wislicenus) 415.
— isobernsteinsäure, Einw. v. alkoh. Kali (Tanatar) 206.
— mandelsäure (Söderbaum) 304.
Brom-oxydimethylglutarsäuren, Laktone (Auwers u. Kauffmann) 83.
— phenylglyoxylsäure (Russanow) 96.
— salol (Dierbach) 25.
— silbergelatine, Reifen (Liesegang) 966.
— toluolsulfosäuren (Miller) 87.
— wasserstoff, Darst. (Léger) 193; (Tolomei) 194; (Gassmann) 771.
— zimmtester (Buchner) 724.
— albornylate (Minguin) 1022.
Bromyl-acetamid (Seliwanow) 698.
— imidokohlensäureäthylester (Seliwanow) 698.
— succinimid (Seliwanow) 698.
Bronzefarben, Fabrikation (Cutler) 191*.
Bronzit-Limburgit (Petersen) 494.
Brookit als Kontaktmineral (Beck, R.) 70.
Brot (Balland) 166. — Veränderungen beim Schimmeln (Hebebrand) 223. — Verbesserung (Weibull) 952. — Verdaulichkeit (Magnus-Levy) 615.
Brucin (Beckurts) 37.
Brütapparat (Landois) 688.
Brunnenwasser, Best. d. Fe (Gerhard) 366.

Bryogenin (Masson) 846.
Bryoniawurzel, wirksame Bestandteile (Masson) 845.
Bryonin (Masson) 845.
Bryoresin (Masson) 846.
Bürette mit Flasche 761.
Buchel, Mineralstoffgehalt (Hornberger) 361.
Büchsenkonserven, Vergiftung (Hamlet) 897.
Bulbocapnin (Merck) 352.
Bulbocapninum hydrochloricum (Mode) 894.
Butan-derivate (Meyer und Petrenko-Kritschenko) 83.
— tetracarbonsäure (Auwers) 601.
Butenyl-oxytricarbonsäurelakton (Perlmutter) 32.
— tricarbonsäure (Perlmutter) 32.
Butter (Wibel) 237 — Butter, Analyse (Delaye) 282. — anormale (Morse) 895. — Fälschung 266; durch fremde Fette (Könyöki) 804. - flüchtige Fettas. (Johnstone; Richmond) 15. — Konservierung (Krüger) 436. — Nachw. von fremden Fetten (Johnstone) 631*; einer Fälschung durch Margarine (Houzeau, A.) 1094. — Prüfung nach der Kreis'schen Methode (Micko) 803; auf Margarine (Pinette) 803; (Prager u. Stern) 861. — Unters. (Krcis, H.) 138; nach der Reichert'schen Methode (Richmond, H. D.) 138.
— fett, Best. (Kreis) 234.
— retter (Krüger) 436.
— säurepropylester (Simonini) 636.
Buttyrosoter (Krüger) 436.
Butylbromid (Meyer und Petrenko-Kritschenko) 84.
Butyl-chloral, Kondensation mit Aceton u. Acetophenon (Königs u. Wagstaffe) 732.
— chloralaeetophenon (Königs und Wagstaffe) 732.
— hypnal (Bernin) 170.
— isopropyltoluol (Claus) 209.
Butylidenchlorid (Meyer und Petrenko-Kritschenko) 84.
Butyrometer (Backhaus) 709.
Butyroxylon (Claus) 209.
Butyrozentrifuge (Gerber) 233.

Cäsium-bleihaloïde (Wells) 465.
— chloraurate (Wells und Wheeler; Penfield) 342.
— mercurihaloïde (Penfield; Wells) 342.
Caffeïdincarboxylsäure (Allen) 214.
Caffeïn, Best. (Guillot) 865; im Thee (Allen) 214. — Identität mit Theïn (Dunstan u. Shepheard) 395. 537. — quantitative Trennung v. Theobromin (Brunner und Leins) 802. — Salze (Schmidt) 608.
Calcium, Trennung vom Strontium (Browning) 133. — Verteilung neben Magnesium in der Natur (Ljubawin) 511.
— carbonat, Schmelzung (Joannis) 250.
— fluorid (Poulenc, C.) 1062.
Calcium-nitrat, basisches (Werner, A. H.
— wasserfreies (Retgers) 954.
— oxychlorid (Zahorsky) 380.
— saccharate (Petit) 977.
— salze, Reaktionen (Ljubawin) 511.
— sulfat aus d. Abfalllaugen d. Ammoniaksodafabrikation (Schreib) 180.
— tartrat, Darst. aus d. Rückständen d. Destillationen (Ordonneau) 561.
— zinkat (Bertrand) 203.
Camphenaldehyd (Etard) 649.
Campher, Einw. v. Zinkchlorid od. Schwefels. (Armstrong u. Kipping) 258. 534. - Konst. (Cazeneuve) 480. — Sulfoderiv. (Kipping und Pope) 534. — Sulfoverbb. (Cazeneuve) 473. — Umwandlung in Camphers. (Angeli) 425. 699. — Verbrennungswärme (Berthelot) 7. 348.
— aminsäure (Claisen u. Manasse) 981.
— arten (Semmler) 97.
— dioxime (Manasse) 535.
— gruppe (Alvisi) 425; (Oddo) 649. 651. 1022.
— phoron (Semmler) 297. 298; (Königs u. Eppens) 888.
— säure (Semmler) 298; (Haller) 490; (Claisen u. Manasse) 981. — Derivv. Einw. v. Phenylhydrazin (Friedel u. Combes) 308. — Ester (Braunschweig) 608; (Walker) 783. — Isoimide (Hoogewerff und van Dorp) 566; Konst. (Walker) 739. — Methyläther (Walker, J.) 98.
— — anhydrid, Einw. d. alkalischen Alkoholate (Cazeneuve) 535. 651.
— — imid (Claisen und Manasse) 981. — aus Nitrosocampher (Manasse) 535.
— sulfonamid (Kipping u. Pope) 535.
— sulfosäure (Kipping u. Pope) 534.
Camphocarbonsäure (Oddo) 650.
— ester, Einw. v. Phenylhydrazin (Braunschweig) 608.
Campholensäure, Derivv. (Thiel) 943.
Camphopyrazolon, Darst. (Farbwerke) 939.
Camphoron (Muttelet) 480.
Cancroin (H.) 176.
Cantharidin, Derivv. (Anderlini) 702. — Einw. v. Diaminen (Anderlini) 702; d. Phenylhydrazins (Spiegel) 540.
Caprylon (Kipping) 721.
Carbäthoxyläthyl-acetessigester (Michael) 13.
— methylacetessigester (Michael) 13.
Carbamin-säure im Menschen- u. Hundeharn (Abel u. Muirhead) 261.
— thiosäureäthylester (Smith) 300.
Carbazokridin (Bizzarri) 651.
Carbasol (Mazzara u. Leonardi) 570.
Carbolsäure (Hirschsohn) 661; (Kühler [1052]. — rohe, Best. der Phenole (Schacherl) 324; Fabrikation (Davis) 887; d. Handels (Stockmeier u. Thurnauer) 446.
Carbonados vom Cap (Moissan) 626.
Carbonate, Bildg. in d. Natur (Hilgard) 457.

Carbonnatronofen (Ferni) 619.
Carbostyrile (Roser) 30.
Carcinom, Ausscheidung der Chloride (Laudenheimer) 162.
Carcia Papaya (van Rijn) 983. 1023.
Carotin (Armstrong) 78.
Carpaïn (van Rijn) 983. 1023.
Carvol, Derivv. (Wallach, Kruse u. Kerkhoff) 1020.
— reihe (Baeyer) 942.
Caseïn-leim (Rauppach u. Bergel) 1031*.
— lösungen, Durchgang durch Porzellan (Hugonnenq) 838.
Cassava, Prodd. (Ewell u. Wiley) 1035.
Cassinspurpur (Stark) 798.
Celluloïd, Färben 1099.
Cellulose, Verh. gegen verd. Säuren und Alkalien (Winterstein) 22.
Cemente, wasserdichte u. feuerfeste (Nieske) 1030*.
Cephalanthin (Mohrberg) 428.
Cerberin (Plugge) 426. 574; (Kossel und Freytag) 57.
Cerebroside (Kossel u. Freytag) 57.
Cer-oxyd (Nordenskiöld) 339.
— salze, photographische Eigenschaften (Lumière, A. u. L.) 716.
Chabazit (Ehrenfeld) 851.
Champacol (Merck) 348. 699.
Chandôo (Moissan) 158.
Chebulinsäure (Adolphi, W.) 34.
Chelerythrin (Schmidt) 785; (König und Tietz) 786; (König) 984.
Chelidonin (Schmidt) 785.
Chemotaxis (Hildebrandt) 357.
Chilisalpeter, Best. des N (Märcker) 501.
Chinaalkaloide, Einfl. auf die Leistungsfähigkeit d. Kaltblütermuskeln (Santesson) 108. 109.
Chinazolin (Kötz) 701.
Chinin, Best. in Ggw. anderer Chinaalkaloide (Barthe) 233. — Darst. (Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques) 285*.
— sulfat (Barthe) 233; (Prunier u. Cheynet) 538.
— tannate (Hell & Co.) 270.
Chinolin mit Chloral (Bamberger u. Berlé) 778. — Hydrazine (Dufton) 100. — Jodquecksilberverbb. (Presscott) 350. — Verbb. mit d. Haloidsalzen des Silbers (Varet) 426.
— ammoniumbasen, Konst. (Roser) 29.
— basen, Addition v. Chloral (Bamberger u. Berlé) 778.
— säure, Zers. durch nascierenden Wasserstoff (Perlmutter, A.) 31.
— phenetol (Königs) 889.
— phenol (Königs) 889.
Chinoliniumbasen (Decker) 652.
Chinolone (Decker) 99.
Chinon, Einw. von unterchloriger Säure (Zincke) 308.
Chinonderivate (Hooker) 572.
Chlor, Darst. (Lyte, F. M. u. Lyte, C. H.; Lyte, F. M.) 996*; mittels Braunstein u. Salpeters. (Lunge u. Pret) 590; nach Deacon (Kolb) 178. — elektrolytische Darst. (Cross und Bevan) 406. — Gewinnung durch Elektrolyse (Parker, T., Robinson und Parker, C. H.) 996*. — Molekularrefraktion (Gladstone) 555. — Nachw. (Kebler) 365; neben Br und J (Torrey; Dunnington) 663. — Verh. gg. Kohle (Mixter, W. G.) 1061.
— amine (Berg) 1008.
— äthyl, Einw. v. Brom (Meyer u. Petrenko-Kritschenko) 83.
— anil, Derivv. (Grindley u. Jackson) 644.
— benzalchlorid, Kondensation durch Metalle (Gill) 828.
— benzotrichlorid, Kondensation durch Metalle (Fox) 834.
— bernsteinsäure, optische Aktivität (Walden) 514.
— crotonsäuren (Wislicenus) 414. — Oxydation mit Chamäleon (Kondakow) 637.
— essigsäure, Modifikationen (Tanatar) 975.
— fumarsäure, vermeintliche optische Aktivität (Walden) 514.
— kalk, Darst. (Mond) 371. — Formel (Lunge) 382. 924; (Mijers) 462. — Konst. (Mijers) 716.
— knallgas, Explosionstemperatur (Meyer) 714.
— sulfobrenzschleimsäuren (Hill u. Hendrixson) 821.
— toluylsäure (Claus, A. u. Stapelberg, E.) 1065.
— wasserstoff, Einw. v. Antimon (Ditte und Metzner) 197. — flüssiger, Verdampfungswärme (Tsuruta) 1004. — Hydrate (Pickering) 596. 771.
Chloral, Kondensation mit Ketonen (Wislicenus) 932; mit Aceton u. Acetophenon (Königs und Wagstaffe) 732. — Verbb. mit Aldoximen, Ketoximen u. Chinonoximen (v. Heyden, Nachf.) 1000*.
— cyanhydrin, antiseptische Wirkung (Rohrer) 541.
— hydrat, antiseptische Wrkg. (Rohrer) 541.
Chloralose (Hanriot u. Richet) 434.
Chloride, Best. neben Hypochloriten und Chloraten (Rosenbaum) 582. — Fehlerquelle bei d. Best. (Young, W. G.) 1091.
Chlorit nach Orthoklas (v. Sandberger) 1042.
Chloroform, Darst. (Anschütz) 154. 303. — eigentümliches Verh. (Flückiger) 660. — Preis u. Reinheit (Reuter, L.) 1066. — Zers. (Besson) 469.
Chloroglyoxime (Minunni) 343.
Chloryl (Seliwanow) 306.
— acetamid (Seliwanow) 306.
— succinimid (Seliwanow) 306.
Choleïnsäure (Lassar-Cohn) 614.
Cholera asiatica, Therapie (Fedorof) 911.

— bakteriologische Studie (Lasage und Mascagne) 889. — Biologie (Uffelmann) 542.
Cholera-bacillen, Entwickl. in salzhaltigem Elbwasser (Aufrecht) 840. — Variabilität (Finkelnburg) 541. — Wachstum auf Kartoffeln (Krannhals) 540; (Voges) 1034.
— bakterien, Nachw. (Dahmen, M.) 48; Nachw. im W. (Löffler) 741. — neue biologische Rk. (Bujwid, O.) 48. — neue chem. Eigenschaft (Ferrau, J.) 47. — Verh. auf gesalzenem Caviar (Fränkel, C.) 49.
— kranke, Ätherschwefelsäureausscheidung (Baumann) 490.
— rotreaktion (Beyerinck) 106.
— studien (Gruber u. Wiener) 48.
Cholin (Parry) 84.
Cholesteringehalt d. Thrane (Fahrion) 758.
Cholesterylbenzoat, Krystallform (Fock) 928.
Chrom, Best. im Stahle (Giorgis) 442; (Clark, J.) 1091. — Darst. (Moissan) 558; durch Elektrolyse (Placet) 201. — elektrolytische Gewinnung (Placet und Bonnet) 1029*. — Krystallform (Prinz) 599.
— ammoniakverbindungen (Petersen) 148.
— basen, Konst. (Jörgensen) 340.
— chlorid, violettes u. grünes (Marchetti) 201.
— eisenlegierungen (Hadfield) 963.
— fluorür (Poulenc) 558.
— gußstahl (Kern, S.) 181.
— oxyd, Krystalle (Moissan) 199.
— sesquifluorid (Poulenc) 558.
— verbindungen, Absorptionsspektra (Lapraik) 817.
Chromate, Fabrikation (Kestner) 181.
Chrysotilfaser, Anw. (Marfarlane) 959.
Chymosin (Hildebrandt) 357.
Cicuta virosa (Lüdtke) 747.
Cinchonidinsulfat (Prunier u. Cheynet) 538.
Cineol, Nachw. (Hirschsohn) 667. — Rk. u. Nachw. (Hirschsohn) 503.
Citrakonsäure (Fittig) 412.
— anhydrid (Michael u. Tissot) 243.
Citrazinsäure (Eeasterfield u. Sell) 83.
Citren, Einw. v. Schwefels. (Bouchardat u. Lafont) 213.
Citronensäure, Anhydroderivv. (Eeasterfield u. Sell) 83. — Nachw. u. Best. v. Blei (Warington) 711. — Nachw. von Weins. (Stark) 799. — Prüfung (Schobert) 798.
$C_2N_2O_2$-Gruppe enthaltende Verbb. (Angeli) 607. 739.
Cocaïn, Nachw. (Sonnié-Moret) 859. — Rk. mit Calomel (Lenz) 586. — Wrkg. auf d. Blut (Maurel) 161.
Coccobacillus aërogenes vesicae (Schow) 220.
Codeïn (Göhlich) 656.
Cölestin (Naupert u. Wense) 899. — von Brousseval (Stöber) 992. — v. Ville-sur-Saulx (Stöber) 992.
Cognak, Darst. in Spanien (Zweifel) 582.
Collidin, neues (Auerbach) 99.
Convolvulaceenglykoside (Nicolai) 33; (Kromer) 310.
Cookeït v. Paris u. Hebron (Penfield) 980.
Cordierit als Kontaktmineral (Katuchi) 275.
Corycavin (Merck) 352.
Corydalin (Merck) 352; (Dobbie u. Lauder) 784.
— bilin (Birsmann) 35.
Corydin (Merck) 352.
Coryl 576.
Corytuberin (Dobbie u. Lauder) 784.
Cotinin (Pinner) 609.
Cotogenin (Ciamician u. Silber) 890.
Creolinum purissimum (Stroink jun.) 575.
Crotonsäuren, Alloisomerie (Wislicenus) 416. — geometrisch-isomere (Wislicenus) 413.
Cumalin-ring, Abbau (Feist) 934.
— säure (v. Pechmann) 644.
Cumarongruppe (Kehrer u. Kleberg) 604.
Cupriarsenat, krystallisiertes (Hampe) 402.
Cupro-jodargyrit (Schulze) 227.
— cassiterit (Headdon, W. P.) 1084; (Dana, J. D. u. E. S.) 1086.
— plumbit v. Butte City (de Bell) 402.
Cyan-acetophenonhydrazon (Burns) 568.
— acetonhydrazon (Burns) 568.
— acetyldiacetonamin (Guareschi) 700.
— benzoësäure (Hoogewerff u. van Dorp) 86.
— benzoylaceton (Burns) 567.
— benzylcyanid (Gabriel u. Neumann) 252.
— haltige Moleküle, physiologische Wrkg. (Barthe u. Ferré) 1036.
— methyldimethyldihydropyridon (Guareschi) 700.
— lauronsäure (Hoogewerff u. van Dorp) 566.
— verbindungen, Fabrikation (Hood und Salamon) 190*.
Cyanide, Darst. (Beilby) 630*.
Cyclo-hexan (Baeyer) 518.
— hexanol (Baeyer) 518.
— hexen (Baeyer) 518.
Cymylglyoxylsäure (Claus) 210.
Cytisin (Partheil) 35.

Dachpappen-Anstrich (Rödelius) 336*.
Dampfdrucke gesättigter Dämpfe, Berechnung (van Laar) 1001. — v. Lösungen, Messung (Ewan u. Ormandy) 74.
Darm-fäulnis (Schmitz) 61.
— kanal, Inhalt (Jakowski) 431.
Datolith (Pirsson, L. V.) 1064.
Daturinsäure, neue Verbb. (Gérard, E.) 10.
Deaconprozeß (Kolb) 178.
Dehydracet-säure (v. Pechmann u. Neger) 721. — Kondensationsprodd. (Collie u. Myers) 87. 521.

Dehydracet-carbonsäure (v. Pechmann und Neger) 721.
— — anilid (v. Pechmann u. Neger) 722.
Dehydro-amarsäureamid (Klingemann) 1019.
— choleïnsäure (Lassar-Cohn) 614.
— cholsäure (Lassar-Cohn) 614.
— propionylessig-säure (v. Pechmann und Neger) 722.
— — carbonsäure(v. Pechmann u. Neger) 722.
Dekan (Reformatsky u. Markownikoff) 986.
Dekin (Reformatsky u. Markownikoff) 986.
Depolarisatoren bei d. Elektrolyse (Richardson) 630*.
Dermatol, desinfizierende Wrkg. (Kohrer, F.) 45.
Desinfektion (Raschig, F.) 1074.
Desinfektionsmittel, Prüfung d. Wirksamkeit (Heerwagen) 742. — Wirksamkeit bei erhöhter Temperatur (Heider) 45.
Desmotropie (Michael) 12.
Desoxy-amalinsäure (Matignon) 693. 773.
— benzoin, Kondensation mit Benzaldehyd (Klingemann) 882; mit Aldehyden und Ketonen (Klingemann) 1018.
— — carbonsäure (Gabriel u. Neumann) 833.
Destillation, fraktionierte (Tigerstedt) 553; (Schuchow u. Gawrylow) 994. — mit überhitzten Wasserdämpfen (Jaffé) 409. — unter vermindertem Drucke (Garzino) 681. — Apparate (Fassbender, H. P.) 867. 1096. — Kühler, metallener (Donath) 762.
Destillierblasen für d. Laboratoriumsgebrauch (Ebert) 409.
Deuteroalbumose (Kühne) 313.
Dextrin, Fabrikation (Brössler) 674.
Dextrose, Zers. durch den Bacillus äthaceticus (Frankland) 46.
Diabas, Verwitterungsprodd. (Brauns) 1041.
Diabetes mellitus, Stoffwechsel (Voit, F.) 363.
Diabetiker, Verh. d. Galaktose (Voit, F.) 364.
Diacet-hydroxamsäure (Dunstan u. Dymond) 931.
— malonsäureester (Michael) 13.
Diacetyl-acetondicarbonsäure (v. Pechmann u. Neger) 721.
— cyanbenzylcyanid $C_{18}H_{10}N_2O$ (Gabriel u. Neumann) 259.
— dioxytrithiobenzol (Purgotti) 569.
— weinsäure, Rotationsvermögen (Colson) 15.
Diacetonitril, Kombination mit Oxalester (Fleischhauer) 885.
Diacipiazine (Abenius) 526.
Diäthoxy-benzoësäure (Selch) 521.
— naphtostilben (Elbs) 391.
Diäthyl-bernsteinsäuren, symmetrische, Synthese (Brown u. Walker) 929.
— chloramin (Berg) 1009.
— fisetol (Herzig u. v. Smoluchowski) 653.
Diäthylendiamin (Marckwald und Ellinger) 386.
Dialloxanilamidoditolylamin (Kühling) 732.
Dialursäure (Matignon) 692.
Diamant, Asche (Moissan) 849. — neue Eigenschaften (Moissan) 850. — vom Cap (Moissan) 626. — Darst. (Moissan) 624. (Friedel; Berthelot) 625. — Entstehung (Werth) 597. — v. Nordamerika (Kunz) 900.
Diamido-anilidosalicylsäure (Dierbach) 25.
— diphensäure (Schad) 533.
— naphtalinmonosulfosäure (Cassella & Co.) 1056*.
— phenylnaphtalin (Nietzki und Zehntner) 536.
— tolylnaphtalin (Nietzki u. Zehntner) 536.
Diamine (Fischer) 525. — alkylierte (Kehrmann und Messinger) 210; Oxydationsprodd. (Kehrmann und Messinger) 829; (Fischer und Heiler) 605. — Vork. bei Cholera (Roos) 910.
Diaminsalze, Rotation (Colson, A.) 15. 85; (Friedel) 16.
Diammoniumimidosulfonat (Divers u. Haga) 196.
Dianilidoazoxyphenetol (Jacobson, Fertsch u. Fischer) 831.
Diaphragmen, elektrolytische (Vereinigte Chem. Fabriken zu Leopoldshall, Aktiengesellschaft) 70*.
Diaphtherin (Goldmann) 659; (Rohrer) 1035.
Diapositive, Darst. (Eder u. Valenta) 188.
Diastase (Vuilsteke) 657. — Wirkung chem. Bedingungen (Effront) 356. 945.
Diastatische Fermente, Bildg. durch Mikro, organismen (Fermi) 103.
Diazo-amidobenzol, Benzoate und Nitrobenzoate (Haller u. Guyot) 568.
— amidotoluol, Benzoate u. Nitrobenzoate (Haller u. Guyot) 568.
— amidoverbb. (Niementowski) 424.
— benzol (Wohl) 308. — Einw. auf Ketonsäuren (Bamberger) 307. — Verh. gg. Ferricyankalium (Bamberger u. Storch) 738. — Verh. gg. Kaliumpermanganat (Bamberger u. Landsteiner) 739.
— — säure (Bamberger u. Storch) 739.
— essigester (Buchner) 724.
— farbstoffe, sekundäre (Cassella & Co.) 836*.
— imid, Struktur (Armstrong) 809.
— phenolchlorid, Einw. v. Na_2S (Purgotti) 568.
— reaktion (Curtman) 822.
— tetrazotsäure (Thiele u. Marais) 646.
— toluolsulfosäure, Einw. v. Äthylalkohol (Remsen u. Dashiell) 780.
— verbb., aromatische (v. Pechmann) 95. — Zers. (Remsen und Dashiell) 780. — Zersetzungsgeschwindigkeit (Hauser u. Müller) 28.
Dibenzaladonit (Fischer) 826.
Dibenzol-azodinaphtolmethan (Abel) 308.

Dibenzoyl-sulfodimethylbenzidin (Hinsberg) 26.
— sulfonbenzidin (Hinsberg) 26.
Dibenzoyl-azoxazol (Angeli) 608.
— cadaverin (Roos) 910.
— diacetonitril (Burns) 567.
— diamidoäthylen (Bamberger und Berlé) 805.
— diamidoäthylene (Bamberger u. Berlé) 778.
— glyoxim, Hyperoxyd (Angeli) 607.
— pentamethylendiamin (Roos) 910.
— phenylendiamin (Bamberger und Berlé) 777.
— tolylendiamin (Bamberger und Berlé) 777.
— weinsäureanhydrid (Freundler) 417.
Dibenzyl-anilinazon (Lellman u. Mayer) 258.
— chloramin (Berg) 605.
— phtaleïnphenol (Haller u. Guyot) 696.
— thioharnstoff, asymmetrischer (Mazzara) 647.
— toluidinazon (Lellmann u. Mayer) 258.
Dibrom-crotonsäure, Krystallform (Fock) 928.
— furfuronitril (Saunders) 723.
— nitranilin (Nölting, Grandmougin und Michel) 86.
— nitrodiazobenzolimid (Nölting, Grandmougin u. Michel) 86.
— nitrophenol (Nölting, Grandmougin u. Michel) 86.
— phenylendiamin (Nölting, Grandmougin u. Michel) 86.
— propionsäure (Tanatar) 972. — Lösungs- u. Neutralisationswärme (Tanatar) 509.
— thymol, Äther (Pellacani) 563.
Dibutylthioharnstoff, Entschwefelung (Dixon) 517.
Dicarbonsäuren, asymmetrische (Brühl) 600. 689.
Dicarboxyglutakonsäure (Ruhemann und Morell) 83.
Dichlor-acetyltrichlormethylcrotonsäure (Zincke u. v. d. Linde) 604.
— äther (Genvresse) 600.
— bernsteinsäure (Michael u. Tissot) 244.
— chinazolin, Abkömmlinge (Kötz) 701.
— cyanäthyl, Einw. von HCl und HBr (Tröger) 299.
Dichloroplatophenyltetrachloropyrazol (Balbiano) 255.
Dichte, kritische, Best. (Young u. Thomas) 146.
Didi-amidodiphenyl (Täuber, E.) 97.
— chlorstilben (Gill) 828.
— chlortolan (Gill) 828.
— methyl-alloxanilamidoditolylamin (Kühling) 732.
— — phtalsäure (Grassi-Cristaldi) 42.
Diffusion gelöster Substanzen (Pickering) 454. — in wss. Salzlsgg. (Abegg) 714.
Diffusionsapparat (Dvořák) 922.
Diffusionserscheinungen an Niederschlags membranen (Walden) 294.
Difurfuralläevulinsäure (Kehrer u. Kleberg) 601.
Digitonin (Kobert) 33.
Diglykol-säure (Anschütz u. Biernaux) 80.
— säureanil (Anschütz u. Biernaux) 80.
— säureester (Anschütz u. Biernaux) 80.
Dihydro-benzaldehydreaktin (Einhorn) 732.
— benzaldoxim (Einhorn und de Norwall) 833.
— carveol (Wallach, Kruse und Kerkhoff) 1021.
— carvon (Wallach, Kruse und Kerkhoff) 1021.
— carvoxime (Wallach, Kruse u. Kerkhoff) 1021.
— carvylamin (Wallach, Kruse u. Kerkhoff) 1021.
— chinazoline (Widman) 882.
— cymol, Synthese (Baeyer) 519.
— dimethylphenylpyrasolon, Darst. (Farbwerke) 998*.
— diphtalyldiimid (Liebermann u. Bistrzycki) 738.
— isoindol (Gabriel u. Neumann) 832.
Diiso-amylthioharnstoff, Entschwefelung (Dixon) 517.
— butylthioharnstoff, Entschwefelung (Dixon) 517.
Dijod-fumarsäurederivate (Bruck) 878.
— crotonsäure (Bruck) 878.
Diketo-methylpentachlorhexen (Zincke und v. d. Linde) 603.
— tetrahydronaphtylenoxyd (Zincke) 302.
Dimethoxy-chinon (Ciamician u. Silber) 882.
— stilben (Elbs) 391.
Dimethoxylphtalazon (Liebermann und Bistrzycki) 737.
Dimethyl-acetylpyrrol (Magnanini) 933.
— äthylendiphenyldiamin (Trapesonzjanz) 92.
— allen, Einw. v. Mineralss. (Kondakow) 635.
— alloxanilamidoditolylamin (Kühling) 732.
— aminchloroplatinat, Dimorphismus (Le Bel) 690.
— anisole (Hodgkinson u. Limpach) 24.
— benzimidazol (Bamberger u. Berlé) 775.
— — mit Chloral (Bamberger u. Berlé) 778.
— — glycinäthyläther (Bamberger u. Lorenzen) 736.
— benzoësäure (Söderbaum) 304.
— benzylbenzimidazol (Bamberger u. Lorenzen) 736.
— bernsteinsäuren, symmetrische, Synthese (Brown u. Walker) 928.
— diacetylpentan, Reduktionsprodd. (Kipping) 254. 515.
— diazinplatinchlorid, Krystallform (Fock) 928.
— dihydrobenzylamincarbonsäure (Einhorn u. Tahara) 609.

Dimethyl dihydroxynonan (Kipping) 254.
— furfurancarbonsäure (Feist) 935.
— glutar-säure, Krystallform (Doss) 79.
— — säuren, symmetrische, stereoisomere Derivv. (Auwers u. Kauffmann) 81.
— isocarbostyril (Gabriel u. Neumann) 259.
— ketohexaphen (Kipping) 824.
— maleïnsäureanhydrid (Michael u. Tissot) 243.
— mandelsäure (Söderbaum) 804.
— oxazol (Combes, A. u. C.) 150.
— parabansäure (Matignon) 347.
— pimelinsäure (Kipping) 824.
— piperazin, bromwasserstoffsaures, Krystallform (Fock) 928. — weinsaures, Krystallform (Fock) 928.
— — dichromat, Krystallform (Fock) 928.
— — phosphat, Krystallform (Fock) 928.
— pyron (v. Pechmann u. Neger) 721.
— phenylbuttersäure (Claus) 208.
— stilben (Elbs) 390.
— tetrahydrochinolin (Ferratini) 310.
Dinapthalidonaphtochinonnaphtalid (Fischer u. Hepp) 480.
Dinaphto-stilben (Elbs) 891.
— xanthen (Wolff) 389.
Dinaphtsalicylresorcin (Baumeister) 389.
Dinitro-benzol, Darst. (de Bruyn) 518.
— diazobenzolimid (Nölting, Grandmougin u. Michel) 86.
— dibenzyltoluidin (Lellmann u. Mayer) 257.
— diphenylmethan, Darst. (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.) 1101.
— naphtylamin, Darst. (Meldola u. Forster) 536.
— valeronaphtalid (Meldola u. Forster) 537.
— verbb., Reduktion (Wülfing) 1082*.
Dinitrosoresorcin (Aktiengesellsch. f. Anilinfabrikation) 1031*.
Dioleïnmonooxystearinschwefels. (Juillard) 187.
Dioptas (Le Chatelier, A.) 1086.
Diopsid (Schmidt) 123; (Baumhauer) 953.
Diorit (Cross, W.) 1085.
— porphyr (Melzi) 278.
— porphyrite v. Rabiesflusse (Brugnatelli) 1044.
Dioritische Gesteine Tirols (Lechleitner) 496.
Dioximido-äthylen (Scholl) 730.
— bernsteinsäuren (Minunni) 343.
Dioxy-behensäure (Saytzeff, M.; C. u. A.; Saytzeff, P. A. u. N.) 688.
— brassidinsäure (Holt u. Baruch) 877.
— diketotetrahydronaphtalin, Azine und Eurhodole (Zincke) 886.
— dimethylglutarsäure (Auwers u. Kauffmann) 81.
— dinaphtylmethan (Wolff) 389.
— naphtocëmonosulfosäure (Gesellschaft f. chem. Industrie) 1028*.
— stilben (Elbs) 391.
— thiobenzole (Tassinari) 699.
— trithiobenzol (Purgotti) 569.
Dipentendihydrochlorid, Kohlenwasserstoffe (Tilden u. Williamson) 533. 699.
Diphenetylguanidin, Darst. (Riedel) 1000*.
Diphenyl, Magnesiumverbindung (Hodgkinson) 942.
— acetylweinsäureanhydrid (Freundler) 417.
— äthyloxazol (Japp u. Murray) 646.
— diacipiazin (Abenius) 527.
— dihydronaphtochinoxalin (Harris) 525.
— dihydrotoluchinoxalin (Harris) 525.
— dimethylpiperazin (Trapesonzianz) 91.
— essigsäure (Klingemann) 1020.
— harnstoff (Warmington) 643.
— hydrazone, stereoisomere (Overton) 424.
— naphtylmethanfarbstoffe (Farbenfabrik. vorm. Bayer & Co.) 1078.
— methyloxazol (Japp u. Murray) 646.
— methylpyrazolon (Knorr u. Duden) 387.
— naphtylmethanfarbstoffe (Cassella & Co.) 1078*.
— oxazol (Japp u. Murray) 646.
— propionylweinsäureanhydrid (Freundler) 417.
— pyrazole (Knorr u. Duden) 419.
— pyrazolidinsemicarbazid (Michaelis, A. u. Lampe, O.) 1065.
— pyrazolon (Knorr u. Duden) 386.
— semithiocarbazid (Tivoli) 212.
— sulfon-aceton, Synthese (Otto u. Tröger) 89.
— — äthyläther (Otto u. Tröger) 936.
— tetraketon, Dioxim (Abenius u. Söderbaum) 305.
— trichloräthan, Abkömmlinge (Elbs) 390.
Diphenylen imidoketon (Bizzarri) 651.
— phenylmethan (Meyer u. Saul) 256.
Diphtalaldehydhydrazonsäure (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
Diphtheriebacillus, Verbreitung im Körper d. Menschen (Frosch) 658.
Diphtheritis (Gamaleia) 947.
Dipropyl-carbodiimid (Chancel) 602.
— chloramin (Berg) 605.
— cyanamid (Chancel) 602.
— harnstoff (Chancel) 420.
— pyrrol (Dennstedt) 299.
— sulfoharnstoff (Chancel) 420.
Diresorcin (Selch) 521.
Disalicyl-aldehyd, Krystallform (Stöber) 973.
— hydrochinon (Baumeister) 389.
— resorcin (Baumeister) 389.
Disazo-farbstoff aus α-Amidoacetnaphtalidmonosulfos., schwarzer sekundärer (Dahl u. Co.) 448*.
— farbstoffe (Cassella & Co.) 287*. — blaue bis grünblaue, beizenfärbende, sekundäre aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfons. (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.) 1079*. — blauschwarze bis grünschwarze, beizenfärbende, sekundäre, aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfoss. (Farbenfabriken) 1080*. — blaugrüne bis schwarze, sekundäre aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfos. (Far-

benfabriken) 1079*. — blauviolette, blaugrüne bis schwarze, sekundäre, aus Dioxynaphtalinsulfoss. (Farbenfabriken) 871*. — braune, basische, aus m-Phenylendiamin (Öhler) 552*. — gemischte, d. Kongogruppe (Farbenfabriken) 240*. — graugrüne bis schwarze, beizenfärbende, sekundäre, aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinmonosulfos. (Farbenfabriken) 1080*. — primäre, aus Amidonaphtoldisulfosäure (Cassella u. Co.) 712*. — sekundäre, für Druck u. Färberei (Farbenfabriken) 286*. — sekundäre, mit einem α-Naphtylaminrest aus Dioxynaphtalindisulfos. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 1102*.
Dischwefligsäurediphenylgalleïnester (Georgescu) 302.
Dispersion (Gladstone) 555; (Perrot) 556. — zweiaxiger Krystalle (Perrot) 454.
Dissociation, elektrolytische (Angeli und Böris) 200; von Salzen (Arrhenius) 921; (Linebarger) 379. — von Salzhydraten (Lescoeur) 455.
Dissociationswärme einiger Säuren (Petersen) 768.
Dithio-dilactylsäure (Lovén) 515.
— phenylessigsäure (Otto u. Tröger) 81.
Ditolyl-diacipiazin (Abenius) 527.
— formazylmethylketon (Bamberger und Lorenzen) 307.
— monomethylpiperazin (Trapesonzjans) 92.
— tetracipiazin (Abenius) 527.
Dixanthon (Dreher u. v. Kostanecki) 423.
Dixylyltetraketon (Abenius u. Söderbaum) 305.
Doleritgebiet der Breitfirst (Wedel) 276.
Dolomit, Thallium und Lithium haltender, v. Raïbl (Heberdey) 125.
Doppelfluoride (v. Helmolt) 463.
Doppelhaloide (Carnegie) 455. — des Goldes (Krüss u. Schmidt) 717.
Doppelpipette, kolorimetrische (Hoppe-Seyler) 291.
Drainwässer (Dehérain) 438.
Drift von Central-Ontario (Coleman) 1044.
Druckapparat, kontinuierlich wirkender (Reatz) 553.
Drucken mit Gold- u. Silbersalzen (Odernheimer) 332.
Düngemittel, stickstoffhaltige (Jumeau) 578; organische (Müntz und Girard) 72*.
Dünger, Einfl. d. Verteilung auf die Ausnutzung (Schlössing, Th.) 118. — Gärung (Hébert) 271. — phosphathaltige (Lindet) 436. — Stickstoffverluste (Müntz u. Girard) 270. 577.
Düngungs-fragen (Wagner, P.) 115.
— versuche mit Reis (Kellner, Kozai, Mori und Nagaoka) 273.
Dulcamarin (Kobert) 33.
Dulcin (Kossel, A.; Ewald) 1074.
Durrha (Pasqualini und Sintoni) 849.
Dynamite, Analyse (Liebschütz) 589.

Edelsteine der Ver. Staaten (Kunz) 900.
Eidotter, Nachw. in Backwaren (Salzmann) 862.
Eier, Konservierung (Zörkendörfer) 1038.
Eingeweide d. Menschen, chem. Prozesse (Jakowski) 431.
Eisen, Best. im Brunnenw. (Gerhard) 366; in Erzen (Nihoul) 995; des C (Reinhardt) 131; des Mn (v. Reis) 133; des O (Gladky) 440; des S (Schindler) 319. — Darst. (Hutchinson) 808*. — Entschwefelung (Santier) 544. — Fabrikation (Twynam und Colley) 807*. — gediegenes, v. Ovifak (Nordenskiöld) 853. — maskiertes, Nachw. (Molisch) 857. — Nachw. (Aller) 858. — Produktion auf d. ganzen Erde ums Jahr 1890 (v. Ehrenwerth) 869. — Reaktion mit Ferrocyankalium (Müller) 1046. — Reinigung (Saniter) 631*; (Sentinella) 997*. — Resorption (Berry jun.) 263. — Trennung von Phosphors. (v. Knorre, G.) 1092; von Thonerde (Borntträger) 798. — Überziehen mit Blei (Thomas) 808*; u. Aluminium (Bates u. Renshaw) 1030*. — Unters. (Parry und Morgan) 134. 1046.
— blasen für den Laboratoriumsgebrauch (Ebert) 409.
— chlorid, Einw. von Wasserdämpfen (Rousseau) 559.
— chlorobromid (Lenormand) 1006.
— chromlegierungen (Hadfield) 963.
— erze, Best. v. As u. P (Pattinson, J. u. H. S.) 710; des P (Campbell) 795. — schnelle Best. d. Phosphors (Crobaugh) 131. — Lagerstätten, Bildg. (Vogt) 627.
— fluoride (Speranski) 505; (Poulenc) 201.
— gallustinten (Schluttig, Osw. und Neumann, G. S.) [1100].
— glanz, von Mexico (Hill, R. T.) 1084.
— nickellegierungen (Wedding) 1096.
— oxyd, amorphes, wasserhaltiges (Van Bemmelen und Klobbie) 202. — Best. in Mineralphosphaten (Smetham) 710. — geglühtes, Aufschließung (Storch) 876. Trennung von Thonerde in Phosphaten (Glaser) 134. — Verhalten in dem Boden (Sachsse und Becker) 578.
— — hydrat, krystallinisches (Van Bemmelen und Klobbie) 202.
— — lösungen, Reduktion (Storch) 876.
— oxydulsalzlösungen, Oxydation (Mohr, B.) 71*.
Eisenpentacarbonyl (Gladstone) 555. — Struktur (Armstrong) 809.
— rhodanidreaktion (Schulze) 320.
— rost, Bildg. (Weinwurm) 407.
— staub, Prüfung (Vulpius u. Holdermann) 133.

Eisen-wolframlegierung, krystallisierte (Poleck und Grützner) 382.
— zinkmagnesium (Warren) 512.
— zinnlegierung (Headden) 205.
Eiweifs, Bedeutung für die Ernährung d. Menschen (Hirschfeld) 790. — Erzeugung in d. Pflanze (Mayer) 485. — im Harne bei Albuminurie (Béchamp) 910. — Nachw. (Laquer) 235; im Harn (Spiegler) 868; (Guérin) 859. — Zerfall in der Pflanze (Detmar, W.) 107.
— bedarf der Tropenbewohner (Eijkman) 362.
— körper d. Mais (Archbold) 656. — Verh. gegen konz. HJ (v. Lorenz) 430.
— umsatz, Einfl. d. Lichtes (Graffenberger) 59.
Eläolithsyenit v. Litchfield (Bayley, W. S.) 128.
Elaidin-reaktion (Lidow) 667.
— säure, Verwandlung in Isoöls. u. Öls. (Lebedew) 638.
— — hydrazid (Duden) 419.
Elbwasser (Wibel) 238.
Elektrizitätsquelle für chem. Laboratorien (Elbs) 410.
Elektrochemische Unterss. (Exner) 377. — — Versuche (Öttel) 505.
Elektrolyse ameisensaurer Salze (Warwick) 280. — von Kupfersulfat (Öttel) 970. — organischer Säuren (Bunge) 970.
Elektrolyte, Verhalten in nicht homogenem Lösungsmittel (Wakeman) 714.
Elektrolytische Trennungen (Smith und Saltar) 956.
Elektromotorische Kräfte galvanischer Kombinationen (Hittorf) 241.
Elektrosynthese (Brown u. Walker) 929.
Elementaranalyse, Fehlerquelle (Johnson) 662.
Elemente, chem., Beziehungen der physikalischen u. chem. Eigenschaften (Fritz, H.) 7; genetisches System (Preyer) [1026]. — organ., und ihre Stellung im System (Preyer) [1026].
Elfenbein, Färben 188.
Email, Darst. (Terp, O.) 192*.
Emetin, Best. (Keller) 235. 822; (Meyer) 1048; in d. Radix Ipecacuanhae (Meyer) 960.
Emissionsspektrum der Ammoniakoxygenflamme (Eder) 242. — d. metallischen Calciums (Eder und Valenta) 242.
Emulsin (Hildebrandt) 357.
Energien d. fortschreitenden Bewegung d. Moleküle (Cornelius) 922.
Enkephalin (Kossel und Freytag) 57.
Entfuselung, rationelle (Borntträger) 183.
Entwicklung, physikalische (Liesegang) 757. 1051.
Epichlorhydrin, Wrkg. v. Natrium (Kirchner) 384.
Epidot (Porcher) 226.
Erbinerde (Krüss) 925.
Erbiumoxyd (Nordenskiöld) 339.
Erdboden, ammoniakalische Gärung (Müntz und Coudon) 847. — Entgiftungskraft (Otto) 220.
Erden, seltene (Hofmann und Krüss) 462; Elektrolyse (Krüss) 382.
Erdnufs-grütze (Nördlinger, H.) 167; (Fürbringer) 895.
— ölfabrikation, Rückstände (Uhlitzsch) 579.
Erdöl, Bildg. (Engler) 404. — Entstehung (Höfer, H.) 128; Ochsenius) 405. — Vergasung (Schuchow und Gawrylow) 994.
Erdöle v. Baku (Aschan) 303.
Erdpech v. Trinidad (Richardson) 852.
Erukasäure (Saytzeff, P. A. u. N.) 638. — Einw. v. $NaHSO_3$ und SO_2 (Saytzeff, M. C. u. A.) 637. — Struktur (Saytzeff) 639.
Eruptivgesteine von Coahuila und Nuova Leon (Cross, W.) 1085. — v. Rossena (Ricciardi) 277. — Systematik (Lang) 499. Zus. (Löwinson-Lessing) 276.
Erysipelin (Griffiths 160.
Erythrentetrabromid (Demjanow) 515.
Erythrit, Synthese (Griner) 877.
Erythrophen (Armstrong) 78.
Erythrose (Stone) 881.
Erze, elektrolytische Zugutemachung (Dyes) 144*. — kiesige, Anreicherung (Wallis) 997*.
Essig, Nachw. v. Mineralss. (Imhoff) 282.
— fabrikation (Reichenhaller, K. u. Stiasny, F.) [1100].
— säure, Darst. aus Kohlehydraten (Cross, Bevan und Isaac) 407.
Ester, Kondensation mit Nitrilen (Fleischhauer) 884.
Eucalyptusöl (Spizzichino) 657.
Eugenolessigsäure, Amid (Farbwerke) 448*.
Europhen, Wrkg. (Christmann) 946.
Exkremente, Unters. (Winkler u. Fischer) 370.
Explosions-stoffe (Berg u. Cari-Mautrand) 680.
— temperatur v. Gasgemischen (Meyer) 714.
Exsudate (Bernheim) 490.
Extraktionsapparat (van Ledden-Hulsebosch) 664; Voorhees, E. B. und L. A.) 915. — für Fette (Graftian) 228. — neuer (Wiley) 917.

Fabriksprodukte (v. John u. v. Fullon) 898.
Fälschung d. Weizenmehls (Léandre) 898.
Fälschungen in Belgien (Wauters; de Molinari) 267; (Masson) 622. — in Deutschland (Kämmerer; Fischer, Sartori, Runschke u. Butter) 266; (Fischer, Sartori, Runschke und Butter) 398. 622: (Herz) 1039. — in England 266. 622. — in Frankreich 268. 398. 623. 898. — in

Holland (Van Hamel Roos) 623; (de Bruyn) 1039. — in Norwegen (Schmelck) 623. — in Österreich-Ungarn (Mansfeld) 266; Kämmerer, Schmidt u. Löffler) 622. 898. — in Serbien (Lecco) 398. — in Spanien (van Hamel Roos) 268; (Murga) 622. 898. — in den Vereinigten Staaten (Abbott) 268. 622. 1039; (van Hamel Roos) 898.
Färben mit Gold- u. Silbersalzen (Odernheimer) 332. — Theorie (Vignon) 332; (Cross u. Bevan) 757.
Färbevorgang (Spohn) 678.
Fäulnis, bakteriologische Chronologie (Ottolenghi) 484. — chem. Merkmal (Eber) 220. — im Darm (Schmitz) 61. — Entwickelung v. Stickstoff (Gibson) 481. — tierischer Entleerungen, Bildg. u. Verlust an Ammoniak (Jentys, E.) 116.
— bakterien (Ottolenghi) 484.
Farbe, Gesetz (Ackroyd) 508. — Ursprung Armstrong, H. E.) 76. 77. 247. 506. 766. 767. 810; (Ackroyd) 379. 508. 715. 768; (Hartley, W. N.) 76.
Farben, alte (Schunck) 185. — Beständigkeit (Hummel) 548.
— fabrikation, Verbesserungen (Swan) 997*.
— skala (Ackroyd) 508.
Farbstoff, listerbrauner (Binder) 288*. — roter, d. Rosindulinreihe aus Indokarmin (Peters) 288*. — aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther (Farbenfabriken) 871*. — beizenziehender, aus Perchlornaphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1055*. — gelber basischer, d. Akridinreihe (Farbwerke) 872*. — gelber basischer, d. Auramingruppe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1055*.
Farbstoffe, beizenfärbende basische, aus Pyrogallol (Gesellsch. f. chem. Industrie) 287*. — aus Alizarinbordeaux (Farbenfabriken vorm. Beyer & Co.) 1079*. — blaue basische (Leonhardt & Co.) 286*. — blaue beizenfärbende, aus Dinitroanthrachinon (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1055*. — blaue, aus Gallocyanin (Durand, Huguenin & Co.) 288*. — blaue, grünblaue u. graublaue, aus Gallocyanin (Durand, Huguenin & Co.) 287*. — blaurote, schwefelhaltige, aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen (Geigy & Co.) 760*. — blau-violette, d. Rosanilinreihe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 286*. — grüne und blaugrüne, aus der Malachitreihe (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 1103*. — d. Harns (Rosin) 487. — hydroxylreiche, d. Alizarinreihe (Farbenfabriken) 551.* 552*. — indulinartige, aus Azoverbb. d. Benzidins und Diamidotriphenylmethans (Dehnst) 1032*. — neuere (Reverdin) 965. — der Rosanilinreihe (Aktienges. für Anilinfabrikation) 1031*. — der Rosanilinreihe (Farbenfabriken vorm. Beyer & Co.) 1080*. — rote, von saurem Charakter, aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleins (Farbwerke) 447*. — schwarze auf Wollfaser (Gesellsch. f. chem. Industrie) 1031*. — stickstoffhaltige, d. Alizarinreihe (Farbenfabriken) 240*. 1101*. — substantive (Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques) 288*. — aus Sulfoss. der Rosanilinreihe (Farbenfabriken) 1080*. — Teerfarben (Buchner) 373. — d. Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe (Farbenfabriken) 240*. — Unters. (Green) 586.
Fehling'sche Lsg., verbesserte (Gerrard) 445.
Ferment (Bourquelot) 1033. — zuckerbildendes im Blut (Bial) 789.
Fermente, hydrolytische (Hildebrandt) 357. — Einfl. von CO_2 (Schierbeck) 745. — lösliche u. geformte (Arthus u. Huber) 945.
Ferri-acetatlösung, Verh. gg. Schwefel (Salzer) 925.
— chlorid, Lsgg. (Lemoine) 1007.
— oxalat, Lsgg. (Lemoine) 1007.
— salze, Reaktionen mit Sulfocyaniden (Gladstone) 251; (Vernon) 512.
— Ferro-aluminium (Hogg) 905. — Best. d. Al (v. Jüptner) 665.
— fluorid (Poulenc) 201.
— mangan (Hampe) 402; v. John und v. Fullon) 758.
— silicium, Analyse (Hogg) 443.
Ferrum reductum, Prüfung (Vulpius und Holdermann) 133.
Fett, Bedeutung in der Nahrung (Fick) 616. — Best. in d. Milch (Liebermann u. Székely) 802; (Richmond, H. Dr.) 1094. — Extraktion (Gebek, L.) 1098; (Voorhees, E. B. und L. A.) 915.
— säuren, Resorption (Frank) 263. — Einw. v. P_2O_5 (Kipping) 721. — flüchtige, Best. in der Butter (Richmond) 668. — ungesättigte, Addition v. Chlor (Michael und Tissot) 243. — unlösliche, Best. (Cassal) 446.
Fette, Analyse (Lewkowitsch) 668. — flüssige, Analyse (Fahrion) 863. — ranzige, reduzierende Wrkg. auf Silbernitrat (Mariani) 370. — Verseifung mit konzentrierter Schwefels. (Schatzmann u. Kreis) 995.
Feuerungsgase in Idria (Janda) 182.
Fibrin, Verdauung (Hallopeau) 589.
Filixwurzel (Kobert) 269.
Filter, Pasteur-Chamberland, Prüfung (Smith u. Moore) 44.
Filtrationsapparat (Ford) 1.
Fischguano, Analyse (Weibull) 131.
Fisetol, Konst. (Herzig u. v. Smoluchowski) 653.
Fistel, Eck'sche (Hahn u. Nencki) 430.
Flaschen, grofse, Entleeren 914.
Flaschenbier, Hefentrübung (Delbrück) 329.
Flaschenbürette 761.

Fleisch-extrakt, Glykogengehalt (Kemmerich 897.
— konservierung (Trapp) 950.
— mehl, Unters. (Hess) 583.
— waren, Salpetergehalt (Nothwang) 621.
Floridaphosphate (Buisman u. Van Linge) 628.
Fluavit (Österle) 356.
Flüssigkeiten, schwere, zur Best. d. spez. Gew. (Retgers) 918. — Wärmeausdehnung (Thorpe) 508. 713.
Fluor, Best. (Carnot) 628; in brennbaren Gasen (Meslans) 663; in Pflanzenaschen (Ost) 582.
— alkali, Darst. (Kranz) 632*.
— sulfosäure (Thorpe u. Kirman) 9. 337.
Fluoresceïn, neue Derivv. (Haller und Guyot) 695.
— diphenyldicarbamat (Haller und Guyot) 696.
— gruppe (Meyer u. Saul) 256.
Fluoreszenz, Ursprung (Armstrong) 766.
Fluoride, Anw. in der Gärungsindustrie (Effront) 678.
Fluſs-sand des Tessino (Artini) 902.
— verunreinigungen (Baumeister) 222.
Folgerit (Dana, J. D. u. E. S.) 1085.
Formaldehyd (Pulvermacher) 931. — Analyse (Trillat) 1047. — Kondensation mit Naphtolen (Abel) 308.
Formalin (Stahl) 750.
Formalith (Stahl) 750.
Formasyl (v. Pechmann) 93.
— azobenzol (v. Pechmann) 93.
— carbonsäure (v. Pechmann) 93; (Bamberger u. Wheelwright) 94.
— — ester (Wislicenus u. Jensen) 88.
— methylketon (Bamberger u. Lorenzen) 307.
— säure (v. Pechmann) 93.
— verbindungen, Synthese (Wislicenus) 95.
— wasserstoff (v. Pechmann) 93; (Bamberger u. Wheelwright) 94.
Formonaphtalid (Meldola u. Forster) 536.
Formoxim (Scholl) 731.
Formyl-amidocampher (Claisen u. Manasse) 982.
— derivate (Widman) 882.
— harnstoff (Matignon) 845.
Frauenmilch, Nucleïngehalt (Szontagh) 985.
— Unterschied von Kuhmilch (Soxhlet) 703.
Friedelit aus der Sjögrube (Igelström) 125.
Froschlaichpilz (Liesenberg und Zopf) 104.
Füllmasse, Best. des W. (Herles) 232.
Fumarsäure, Ursachen d. Isomerie (Tanatar) 206.
Fundamentalanschauungen d. theoretischen Chemie (Glücksmann) [1025].
Furalkohol (v. Wissell u. Tollens) 418.
Furfuralkohol (v. Wissell u. Tollens) 418.
Furfurallävulinsäuren (Kehrer u. Kleberg) 601.
Furfurol, Giftwrkgg. (Cohn) 265.
— hydrazon, Best. (Krug) 861.
Furfuryl-acetylester (v. Wissell u. Tollens) 419.
— äthyläther (v. Wissell u. Tollens) 418.
— amyläther (v. Wissell u. Tollens) 418.
— benzoylester (v. Wissell u. Tollens) 419.
— methyläther (v. Wissell u. Tollens) 418.
Fuselöl, Best. im Alkohol (Gebek u. Stutzer) 762.
Fuſs, Wärmeverlust durch Kontakt mit d. Boden (Nothwang, F.) 165.

Gabbros in Delaware (Chester, F. D.) 68.
Gadoliniterde, Molekulargewicht (Nordenskiöld) 338.
Gadoliniterden (Krüss) 381. — Verh. gg. Anilin (Krüss) 462; gg. Kaliumchromat (Krüss u. Loose) 462.
Gadoliniumoxyd (Nordenskiöld) 339.
Gärfähige Substanzen, Best. (Bau) 802.
Gärung, alkoh., Einw. des Calciumsulfits (Chiaromonte) 371. — ammoniakalische, d. Erdbodens (Müntz u. Coudon) 847. — Bildg. v. A. u. Hefe (Mach u. Portele) 218. — durch geformte und ungeformte Fermente (Arthus u. Huber) 43. — in d. Hefezelle (Kr.) 42. — d. Stärke und d. Rohrzuckers (Béchamp) 220. — unterbrochene (Morris u. Wells) 548.
Gärungsindustrie, Praxis (Hansen) 329. — Anw. d. Fluoride (Effront) 678. — Praxis (Hansen, E. Chr.) [1100].
— organismen (Koch, A.) [1101].
— prozesse, industrielle (Frankland) 891.
— vorgänge im Magen (Kuhn) 102.
Galaktan (Schulze) 17.
Galaktosephenylhydrazon (Jacobi) 18.
Gallanilid (Schiff) 27; (Cazeneuve) 830.
Gallen-farbstoff, Nachw. im Harn (Rosin) 368.
— säuren (Lassar-Cohn) 614.
Gallus-blau (Cazeneuve) 1050.
— säure (Biétrix) 696. — Anilid (Schiff) 26; 779.
Galmei v. Wythe County (Jones) 403.
Galvanisches Element v. Leclanché (Ditte) 971.
Ganggestein, basisches, von Hamburg, Sussex-County (Kemp, J. F.) 1088.
Garnierit (Vogt) 402.
Gase, Dichten (Rayleih) 1058. — im Trinkwasser gelöst (Mussio, G.) 1. — Verflüssigung durch Elektrisität (Warren, H. N.) 9.
Gas-entwicklungsapparate, neue (Greiner u. Friedrichs) 682.
— flammen, Leuchten (Leicester, J.) 76.
— gemische, explosive, Entzündungstemperatur (Freyer u. Meyer) 457.
— glühlicht, Auer'sches (Fähndrich) 334.
— licht, Glühkörper (Buchner) 868.
— reinigung (Hunt) 679.

Gasreinigungsmassen, Cyangehalt (Burschell) 335.
— volumeter (Lunge) 1.
Gefrier-methode, Raoult'sche (Bauke) [1053].
— punkt sehr verd. Lsgg. (Jones) 458. — d. wss. Lsgg. einiger Fluoride (Speranski) 505. — sehr verd. Salzlsgg. (Jones) 715.
— — erniedrigung, Best. (Loomis) 1003.
Geikielith (Dana, J. D. u. E. S.) 1085.
Gelatine zu photographischen Zwecken 679.
Gelseminin (Cushny) 269.
Gelsemium sempervirens, wirksame Bestandteile (Cushny) 269.
Gemmen d. Ver Staaten (Kunz) 900.
Geoffroyarinden (Hiller-Bombien) 36.
Geoffroyin (Hiller-Bombien) 36.
Geologie v. Canada (Hoffmann, G. C.) 1087.
Geranyl-acetat (Schimmel & Co.) 985.
— formiat (Schimmel & Co) 985.
Gerberei, Theorie (v. Schröder u. Pässler) 376; (Knapp; v. Schröder u. Pässler) 680.
Gerbstoff, Best. mit Hautpulver (Bartel) 236.
Gersdorffit (Hoffmann, G. C.) 1087.
Gerste, Düngungsverss. (de Mendoza) 632*. — wasserlösliche Kohlehydrate (Düll) 407.
Gesetz, periodisches (Schmidt) 507; (Deeley) 811.
Gesteine aus der Gegend von Göttingen (Lüdecke) 492. — d. Chialambertothales (Chelussi) 1044. — krystallinische und paläozoische, auf Corsika (de Stefani) 954. — porphyrische, aus d. franz. Alpen (Termier, P.) 1088. — des Spiemonts u. Rosenbergs (Lossen) 276. — vulkanische, v. Martinique u. Saba (Lacroix) 495; v. Gough's Insel (Pirsson) 994; des South Mountain (Williams) 127. — des westl. Orobicazuges (Melzi) 277.
Gesteinsschliffe, Herstellung (Williams, G. H.) 1083.
Getreide, blaues (Waage) 611.
Gewebe, retikuliertes, chem. Eigenschaften (Siegfried, N.) 108. — tierische, Reduktionserscheinungen nach d. Tode (Monti) 262.
Gewicht, spezifisches, Best. (Retgers) 918.
Gewürze (Arnst u. Hart) 707. — Unters. (Pfister) 236.
— nelken, Unters. (Pfister) 287.
Geysire, künstliche (Graham, J. C.) 1086.
Gipsgegenstände, harte und politurfähige (Funk) 447*.
Glasuren, Färben (Bornträger) 371.
Glaubersalz, natürliches, bei Laramie (Pemberton jun. u. Tucker) 626.
Glaukonit v. Hanover County (Corse und Baskerville) 409.
Gleichgewichte, cyklische (Wildermann) 813.
Gleichgewichtszustände v. Salzlsgg. (van Rijn van Alkemade) 922.
Glimmer, dunkler, mit grofsem Axenwinkel vom Mont Dore (Fouqué) 226.
Globuline, krystallinische (Osborne) 355.
Glucose, Abbau (Wohl) 881. — siehe auch Glykose.
— phenylhydrazon (Jacobi) 18.
Glühofen für sehr hohe Temperaturen (Lorenz) 453.
Glycerin (Lewkowitsch) 411. — Anw. als Heizfl. (Seubert) 969. — Best. d. Alkalisulfide (Ferrier) 142.
— diallyläther (Kischner) 385.
— säure, Äther (Frankland u. Mac Gregor) 820. — aktive u. inaktive (Frankland u. Appleyard) 560. 690.
Glycerose (Stone) 881.
Glykase (Morris) 837.
Glykogen, Analyse (Pflüger) 282. — Verbrauch d. Muskeln (Morat u. Dufourt) 615. — Vork. im Blute (Salomon) 54.
Glykogene Entartung (Czerny) 893.
Glykolid (Anschütz) 639. — Darst. (Bischoff u. Walden; Begun) 514. — u. Homologe (Bischoff u. Walden) 514.
Glykolsäureanilid, Krystallform (Doss) 79.
Glykolylharnstoff (Matignon) 345.
Glykose, Fällung durch Baryt (Courtonne) 592. — Siehe: Glucose.
Glykosid d. Ipomoea pandurata (Kromer) 427.
Glyoxalin (Förster) 606.
Glyoxaline (Bamberger u. Lorenzen) 736.
Glyoxal-phenylosazon (Fischer) 385.
— säure (Berthelot u. Matignon) 248. — Konst. (Otto u. Tröger) 81.
— esterhydrazon, Acetylverb. (v. Pechmann) 93.
Gneifs (Melzi) 277.
Gnoscopin (Smith & Co.) 784.
Göthit (Michel) 226.
Gold, Auflsg. in Cyankalium (Maclaurin) 926. — Best. in Sb und Bi (Smith, E. A.) 1096. — Extraktion (Butters und Clennell) 545; (Moldenhauer) 1030*. — Nachw. (Stark) 798; in verd. Lsgg. (Rose, T. K.) 134. — reines, Einw. von KOH und NaOH (Dittmer u. Prentice) 876. — Verb. mit Kadmium (Heycock u. Neville) 208. — Verflüchtigung (Rose) 926.
— barren, Probieren (Rose) 958.
— farben, Fabrikation (Cutler) 191*.
— seifen im Flufssystem der Balyksa (Saytzeff) 404.
Goniometer (Goldschmidt) 919.
Granat (Kunz) 900. — Darst. (Michel) 67. — pyrenäischer (Jannettaz) 224.
Granit v. Alzo (Strüver) 954.
Graphit (Luzi) 899. — Aufbereitung (Luzi) 653. — aufgeblähter (Moissan) 852.
Graphitit (Luzi) 899.
Graphitoid (Luzi) 490.
Graphochemie d. Grundstoffe (Nickel) 458.
Graphochemisches Rechnen (Nickel) 246. 771.

Gründüngung (Kühn, J.) 1081.
Grünschiefergebiete von Menominee (Williams) 495.
Grund-gebirge, angebliches Vork. v. Resten v. Organismen (Nathorst) 901.
— wasser v. Kiel (Fischer) 702.
Gruppe $C_3N_2O_2$ (Angeli) 780. 887.
Grythytte (Igelström) 125.
Guajakol (Béhal u. Choay) 588. 660. — krystallisiertes (Thoms) 1040.
Guanidin (Matignon) 345. — Derivate (Matignon) 694.
Guanin, Verbb. (Wulff) 421.
Guano, Best. d. Gesamt-N (Schmitt) 583.
Gummi, arabisches (Béchamp) 471.
— arten, polarimetrische Prüfung (Guichard) 471.
Guttapercha (Österle) 355. — Ersatzmittel (Earp) 808*.

Hachijo (Petersen) 494.
Hämatin, reduziertes (Bertin-Sans und Moitessier) 613; Einw. v. Kohlenoxyd (Bertin-Sans u. Moitessier) 744.
Hämatoporphyrin, Nachw. im Harne (Garrod) 799.
Hämochromogen (Bertin-Sans u. Moitessier) 613. — reduziertes, Einw. v. Kohlenoxyd (Bertin-Sans u. Moitessier) 744.
— krystalle (Donogány) 486.
Handwörterbuch, biographisch-litterarisches, der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker (Schädler) [1026].
Harn, Ausscheidung d. Schwefels. (Pinzani) 893. — bei Cystitis, gasbildender Bacillus (Schow) 220. — Best. d. N (Petit und Monfet) 856; d. Traubenzuckers (Kistermann) 444; d. Zuckers (Jolles) 668. — v. Hunden, S- u. N-Ausscheidung (Harnack u. Remertz) 841. — Nachw. von Eiweifs (Spiegler) 368; (Guérin) 859; v. Gallenfarbstoff (Rosin) 368; v. Hämatoporphyrin (Garrod) 799; v. kleinen Mengen Zucker (Seegen) 136; v. Nucleoalbumin (Mörner) 135. — Unters. (Jolles) 315. — Untersuchungsmethoden (Jolles) 580. — Vork. v. Carbamins. (Abel und Muirhead) 261. — Zus. (Harnack) 429. — Zus., Einfl. d. Oberbrunnens (Lohnstein u. Dronke) 160.
— farbstoffe (Rosin) 487.
Harnsäure (Matignon) 692; (Salomon, G.) 1073. — Ausscheidung (Herter u. Smith) 60. — Best. (Kreidl) 1048. — Lösungsbedingungen im Harne (Rüdel, G.) 110. — Nachw. in d. Organen (Wulff) 801.
Harnstoff, Best. (Colquhoun) 962.
— derivate, thermische Unters. (Matignon) 344.
— malonat (Matignon) 692.
Harze v. Ficus rubiginosa u. Ficus macrophylla (Rennie u. Goyder jun.) 101.
Harzöle, Löslichkeit in Aceton (Wiederhold) 870.
Harzölfirnis, Darst. (Pietzcker, E.) 1104*.
Hauchecornit (Dana, J. D. u. E. S.) 1086.
Haut, CO_2- u. W.-Ausscheidung (Schierbeck) 1073.
— pulver zur Gerbstoffbest. (Bartel) 236.
Hautefeuillit (Michel) 852.
Heber (Ebert) 289.
Hefe, Bildg. während d. Gärung im Verhältnis zum Alkohol (Mach u. Portele) 218. — hydrolytische Wrkg. (O'Sullivan, J.) 102. — Konservierung mit Flufss. u. Fluoriden (Jörgensen u. Holm) 678. 868. — reine (Wortmann) 216; Pasteur's (Hansen) 330. — Zellkern und Sporen (Möller, H.) 43.
— arten, wilde (Will) 547.
— gärung (Kuhn) 102.
— zelle, Gärung (Kr.) 42.
Hefentrübung (Hansen) 756.
Hektographenmasse, Unters. (Horn) 963.
Hemiëdrische Gegenformen (Cesàro) 808*.
Hepta chloracetophenoncarbonsäure (Zincke u. Günther) 475.
— naphten (Maquenne) 689.
— — säure (Markownikoff) 88.
Heptin (Maquenne) 469.
Heptose (Stone) 881.
Hercynit aus dem Veltlin (Linck) 854.
Hermerythrin (Griffiths) 55.
Heteroalbumose (Kühne) 313.
Herz, Ernährung (Zuntz) 1036.
Hexa-chloracetophenoncarbonsäure (Zincke u. Günther) 475.
— chlordibromketohydrinden (Zincke und Günther) 475.
— chlordiketohydrinden (Zincke und Günther) 475.
— hydro-benzoësäure (Markownikoff) 88; (Aschan) 302.
— — benzol (Bayer) 518.
— — nikotin (Pinner) 889.
— — phenol (Bayer) 518.
— — methylstilben (Elbs) 391.
— methyltriamidotriphenylmethan, Darst. aus Auramin (Kern & Sandoz) 240*.
— methylen-amin, Additionsprodukte und Verbb. (Moschatos und Tollens) 417.
— — diamin (Garcia) 836.
— oxyanthrachinon, Schwefelsäureäther (Farbenfabriken) 552*.
Hexose (Stone) 881.
Himbeersirup, Fälschung (Amthor, K. und Zink, J.) 1074.
Hippuraldehyd (Fischer) 828.
Hippursäure, Kondensation mit Phtalsäureanhydrid und Benzaldehyd (Erlenmeyer jun.) 1017.
Hochofenprozefs, Verh. der Phosphorsäure (Kjellberg) 671.
Hochofenschlacke, Analyse (Aller) 858.

Holz, trockene Destillation (Chorley und Ramsay) 189. — Prodd. der trockenen Destillation (Hill und Jennings) 822.
— abfälle, Destillation (Bergmann) 592*.
— beize, graue 1098.
— faser, Best. in Futtermitteln (Thörner) 861.
— geist Best. der Verunreinigungen (Barillot) 282.
— gummi, Muttersubstanzen (Winterstein) 22. — Verzuckerung mittels Salzsäure (Councler) 21.
— kleie, Destillation (Bergmann) 592*.
— teeröle, Behandlung (Graf & Co.) 192*.
Homo-apocinchen (Königs) 888. 889.
— brenzkatechin, Äther (Cousin) 473.
— cerebrin (Kossel u. Freytag) 57.
— chelidonin (Schmidt) 785; (König und Tietz) 988.
— coniin (Jacobi u. Stöhr) 944.
— polysalicylid (Anschütz) 154.
— pyrrole, Konst. (Zanetti) 17.
— salicylid (Anschütz) 154.
— terephtalsäure. Derivv. (Fileti u. Cairola) 208.
Honig v. d. Aphis oder Blattlaus (Wiley) 691. — Dialyse (Mansfeld) 805.
Hopfen, Gehalt an Bors. (Brand) 184.
— treber (de Marneffe) 184.
Hornblendeporphyrit (Cross. W.) 1085.
Hüttenprodukte, elektrolytische Zugutemachung (Dyes) 144*.
Huminsäure, freiwillige Oxydation (Berthelot u. André) 471. — aus Zucker (Berthelot u. André) 471.
Humor aqueus, Zus. (Harnack) 429.
Humussäure (Borntträger) 846.
— substanzen (Berthelot und André) 471.
Hunde-harn, Schwefel- und Stickstoffausscheidung (Harnack und Remertz) 841.
— magen, motorische Funktionen (Hirsch) 482.
Hungerbrot, russisches (Virchow und Salkowski) 168.
Hyänanchin (Engelhardt) 428.
Hyalin, Beziehung zum Keratohyalin (Ernst) 56.
Hydantoin (Matignon) 345.
— säure (Matignon) 346.
Hydrämie (Hammerschlag, A.) 162.
Hydrargyrum thymolo-aceticum, Zus. (Merck) 366.
Hydrastinum bitartaricum crystallisatum (Merck) 353. 702.
Hydrazin (Curtius) 697.
— hydrat, Einw. auf organ. Halogenverbb. (v. Rothenburg) 884.
Hydrazine, Einw. v. Diazoverbb. (Nölting u. Michel) 390.
Hydrazo-benzoldicarbonsäure (Paal und Fritzweiler) 305.
— benzylalkohole (Neubert) 211.
Hydrazo-ketoadipinsäurediäthylester (v. Rothenburg) 881.
Hydrazone, asymmetrische, Isomerie (Claus) 697. — asymmetrische, Stereoisomerie (Hantzsch) 423; (Meyer) 424. — Einw. v. Diazobenzol (Wislicenus) 95.
Hydrindon, neue Synthese (Kipping) 392.
Hydro-chinondisulfosäure (Storch) 908.
— cotarnin (Roser) 29.
— lyse (Nernst) 812. — in was. Lagg. (Shields) 920.
— pyridinverbb., Synthese (Guareschi) 699.
Hydroxanthalin (Smith & Co.) 784.
Hydroxy-acetylaldoxim (Dunstan und Dymond) 931.
— rosindulin (Fischer und Hepp) 478.
Hydroxyl-amin (Wislicenus) 880.
— aminsalze, Reaktion mit Nitriten (Montemartini, C.) 15.
Hydurilsäure (Matignon, G.) 152. 693. 773.
Hygrinoxim (Liebermann u. Kühling) 889.
Hyoscin (Merck) 351.
Hyoscyamin (Merck) 351. 702.
Hyphomyceten (Gruber) 482.
Hypnal-Höchst (Filehne) 400.
Hypochlorite, Einw. v. NH_3 (Thiele) 640.
Hypothese, van't Hoff'sche (Michael) 246.
Hypothesen Le Bel—van't Hoff u. Wislicenus (Michael) 245.
Hypoxanthinpikrat (Wulff) 422.

Igel, Giftfestigkeit gegen Cyankalium (Harnack) 264.
Ikterus (Jäger, H.) 163.
Imidazol-dicarbonsäure (Bamberger und Berlé) 776.
— ring, Aufspaltung (Bamberger u. Berlé) 777.
Imidazole (Bamberger) 733.
Imidgruppe d. Benzimidazole (Bamberger u. Lorenzen) 734.
Imido-äther und Derivv. (Pinner) [1052].
— carbonsäuredithiobenzylester (Frossm) 1017.
— sulfonate (Divers und Haga) 195.
Imperialkäse (Stift) 168.
Indazin (Fischer u. Hepp) 477.
Indazol-carbonsäure (Schad) 533.
— derivate aus Isatin (Schad) 532.
Indazylbenzoësäure (Paal und Fritzweiler) 305.
Indigo (Schunck) 185. — Best. d. Indigotins (Miller) 140. — Verh. beim Erhitzen mit Alkalien (Heumann und Bachofen) 532.
— küpe, Darst. (Gutbier & Co.) 1104*.
Indigotin, Best. im Indigo (Miller) 140.
Indikator für die Alkalität v. Säften und Sirupen (Lachaux) 667.
Indol, Verh. zum Raoult'schen Gesetz (Ferratini und Garelli) 28.

Indoxazengruppe (Cathcart jun. u. Meyer) 95; (Russanow) 96.
Indulin, alkyliertes (Badische Anilin- und Sodafabrik 1054*.
— gruppe (Fischer und Hepp) 475.
Induline, Systematik und Nomenklatur (Fischer und Hepp) 475.
Influenza, Ätiologie (Pfeiffer) 911.
Ingwer, Analyse (Gane) 436.
Insekten, Farben (Griffiths, A. B.) 158.
Inulenin (Tanret) 690.
Inulin (Tanret) 690.
Inversions-fermente, Bildg. durch Mikroorganismen (Fermi) 103.
— prozefs, Clerget's (Breyer u. Schweitzer) 137.
Invertin (Hildebrandt) 357.
Invertzucker, Best. (Ross) 861.
Ionengeschwindigkeiten (Whetham) 770.
Ipomoeïn (Kromer) 428.
Iridium, Einw. v. Cl u. CO (Antony) 518.
— Krystallform (Prinz) 599.
— disulfid (Antony) 718.
— kaliumchlorid, Schwefelwasserstoffniederschlag (Antony) 718.
— lithiumchlorid (Antony) 718.
Isapiol, Einw. d. salpetrigen Säure (Angeli und Bartolotti) 531.
Iso-äpfelsäure, Synthese (Brunner, C.) 11.
— akonitin (Dunstan und Harrison) 654.
— amyl-benzol (Claus) 210.
— — isocymol (Claus) 210.
— — isopropyltoluol (Claus) 210.
— benzoyldipropionitril (Burns) 567.
— buttersäurealdoxim (Dunstan und Dymond) 932.
— — butyl-isocymylketon (Claus) 209.
— — isopropyltoluol (Claus) 209.
— — phenylketon (Claus) 210.
— — piperidin (Jacobi und Stöhr) 944.
— — thionaminsäure (Michaelis) 979; (Michaelis und Storbeck) 980.
— — thionylamin (Michaelis) 979.
— butyro-toluon (Claus) 209.
— — xylon (Claus) 209.
— carbostyril (Fernau) 652.
— carboxylgruppe (Minunni) 343.
— chinolin (Farbwerke) 872*. — Derivv. (Fortner, P.) 1069. — Derivv., Synthese (Gabriel und Neumann) 259. — neue Bildungsweise (Fischer) 881. — Nitroderivv. (Claus und Hoffmann) 700. — Synthese (Pomeranz) 1023.
— — reihe, Synthese (Fritsch) 701.
— cholesterylpropionat, Krystallform (Fock) 928.
— coniin (Ladenburg) 538. 890.
— crotonsäure (Wislicenus) 413.
— cumarinreihe, Synthese (Fritsch) 701.
— erukasäure (Saytzeff, P. A. u. N.) 638.
— hyposantoninsäure (Grassi-Cristaldi) 41.
— indol, Derivv. (Gabriel und Neumann) 832.
Iso-maltose, Best. (Bau; Delbrück) 233; (Bau) 960.
— muscarin 34.
— naphtazarin (Zincke) 309.
— nitropyrazoloncarbonsäureäthylester (v. Rothenburg) 641.
— nitroso-acetessigester (Oddo) 651.
— — campher (Claisen u. Manasse) 981; (Oddo) 1022.
— — ketone, aromatische (Söderbaum) 304. — Einw. d. Chlors (Claisen u. Manasse) 936.
— — pyrazoloncarbonsäure (v. Rothenburg) 641.
— oxycamphersäure (Thiel) 943.
— propanmethylketohexamethylen (Semmler) 298.
— propyl-äthylen (Kondakow) 383.
— — alkohol, Einw. v. HF (Meslans) 206. — Hydrat (de Forcrand) 205.
— — isocymylketon (Claus) 209.
— — phenylglykolsäuren, stereoisomere (Fileti) 207.
— — toluol (Nölting) 472.
— — tolylketon (Claus) 209.
— — xylylketon (Claus) 209.
— rosinduline (Fischer u. Hepp) 476. 478.
— safrol, Einw. d. salpetrigen Säure (Angeli) 528.
— thiohydantoin (Miolati) 640.
— tolylrosindulin (Schraube u. Romig) 834.
— valero-isocymon (Claus) 209.
— — phenon (Claus) 210.
Isolier-masse (Robson) 1031*. — für Dampfheizung (Wibel) 238.
— material (Banks) 192*.
Isomerie, dynamische (Tanatar) 207.
Isomorphismus (Retgers, J. W.) 121.
Isothermenflächen von Salzlsgg. (Blümcke) 714.
Itakonsäure (Fittig) 412.

Jalapin (Kromer) 311.
Jod, Best. in Haloidsalzen (Gooch u. Browning) 856. — Nachw. (Kebler) 365; neben Cl u. Br (Torrey; Dunnington) 668; in organ. Verbb. (Thoms) 281.
— acetonitril (Scholl) 731.
— additionsmethode, Hübl'sche (Dieterich) 325; (Gantter) 804.
— benzoldichlorid (Otto) 603.
— cyclohexanol (Baeyer) 518.
— kalium, Anw. zur Analyse einiger Mineralien (Damour) 224.
— quecksilbersalze organ. Basen (Prescott) 350.
— methylen, Quecksilberjodid (Retgers) 923.
— säure, Best. (Kux) 800.
— zahl, Best. in Fetten u. Ölen (Gantter) 805.
Jodate, Nachw. in Jodiden (Robineau u. Rollin) 129.

Jodidchloride, aromatische (Willgerodt) 603.
Jodobenzol (Willgerodt) 301.
Jodoform, Löslichkeit (Vulpius) 660.
— gaze, Titrierung (François) 1093.
Jodoso-benzol (Willgerodt) 301. 603; (Otto) 603.
— toluol (Willgerodt) 603.
Jordanit, Zwillingskrystall (Baumhauer) 953.

Kadmium, Legierungen (Heycock u. Neville) 205. — Verb. mit Gold (Heycock u. Neville) 203.
— fluorid (Poulenc) 720.
Kämmererit v. Tampadel (Kosmann) 126.
Käse (Krüger) 436. — Analysen (Stift) 167. — Emmenthaler, Reifung (v. Freudenreich u. Schaffer) 706. — Ptomaine (Malenchini) 397. — sicilianische (Spica u. de Blasi) 166. — aus zentrifugierter Milch (Carcano) 895.
— bereitung aus Schafmilch (Besana) 621.
— gärung (Marpmann) 658.
— pilze (Marpmann) 658.
Kaffee (Wibel) 237. — havarierter (Wibel) 238. — Neucaledonischer (Maljean) 283.
— glasur (Filsinger) 952.
Kakao (Stähle) 1028*.
— bohnen, Best. des Theobromins (Süss) 322. — pharmakognostische Kenntnis (Beckurts u. Hartwich) 175.
Kali, Best. (Hilgard) 795; in Kalisalzen (Breyer u. Schweitzer) 179; nach Lindo-Gladding (Holleman) 319; (Breyer und Schweitzer) 442. 585; mittels Überchlorsäure (Caspari) 584.
— magnesia, schwefelsaure (Naupert und Wense) 899.
Kalium-astrakanit (van der Heide) 849.
— bleihaloide (Wells) 465.
— carbonat, Darst. aus Kaliumsulfat (Römer) 1029*.
— chlorat (Hinrichs) 193; (Spring) 595. — Einw. v. Jod (Thorpe u. Perry) 10.
— chlorid als Speisesalz (Dybowski und Demoussy) 616.
— dichromat als Urmafs (Breutel) 230.
— ferrit (Van Bemmelen u. Klobbie) 202.
— iridiumchlorid, Schwefelwasserstoffniederschlag (Antony) 718.
— jodid, Nachw. v. Jodat (Robineau und Rollin) 129.
— kryolith, Darst. (Duboin) 225.
— lithiumsulfat (Wulff) 954.
— metaphosphat (Salzbergwerk Neu-Stafsfurt) 1029*.
— nephelin, Darst. (Duboin) 225.
— platinchlorid, Löslichkeit in A. (Peligot) 180. — Reduktion (Bornträger) 772.
— platonitrit (Vèzes) 464.
— superoxyd (Castner) 630*.
— tetrachromat (Wyrouboff) 717.
— triantimonit (Cormimboeuf) 250.
Kaliumtriplatohexanitrit (Vèzes) 559.
Kalk, Best. (Holleman) 796. — kohlensaurer, Schmelzung (Le Chatelier; Joannis) 200. — Krystalle (Moissan) 199. — von Muso (Jannettaz) 225. — Trennung v. Strontian (Fresenius) 796; vom Zink als Phosphate (Stone) 132.
— salze, Bedeutung in d. Landwirtschaft (Loew) 577.
— spat (Brauns) 1041.
— steine v. Maine (Robinson, F. C.) 70.
Kalorimetrische Unterss. (Stohmann) 248.
Kara (Hilgard) 437.
Kartoffel, Respiration (Böhm) 361.
— knollen, keimende, Stoffwechsel (Detmer) 841.
— krankheit (Böhm) 361. — Bekämpfung (v. Thümen) 439; (Giltay) 440; durch Kupfervitriolkalkmischung (Liebscher) 117.
— stärke (Vuilsteke) 657.
— sorten, Stärkegehalt (Petermann) 272.
Karton, schwefligsäurehaltige (Bettink) 758.
Kautschuk, chem. Technologie (Terry) 550.
— Ersatzmittel (Earp) 808*. — Surrogat (Blandy) 997*.
— waren, Unters. (Holde) 866.
Kefir (Beyerinck) 619.
Keimungsversuche mit Erbsen (de Chalmot) 1009.
Kerasin (Kossel u. Freytag) 57.
Keratin (Liebreich) 263.
Keratohyalin, Beziehung zum Hyalin (Ernst) 56.
Keto-hexamethylen (Baeyer) 518.
— hexamethylene (Semmler) 297.
— hydrinden (Schad) 533.
— oxysantogenensäure (Klein) 40.
— oxytriphenyltetrahydrobenzol (Smith) 387.
— pentamethylendicarbonsäure (Auwers) 601.
— pentamethylene (Semmler) 297.
— santogenenlakton (Klein) 40.
Ketone, aromatische (Stockhausen u. Gattermann) 256. — gemischte fettaromatische (Claus) 208. — d. Indenreihe, Synthesen (Schad) 533. — ringförmige, Synthese (Schad) 533.
Kiefer, Ernährung durch ihre Mykorhizapilze (Frank) 260.
Kieselsäureäther, aromatische, Einw. von $POCl_3$ (Stokes) 22.
Kieserit (Naupert u. Wense) 899.
Kindermilch (Auerbach) 896.
Kirschlorbeerwasser (Van Itallie) 988.
Klärpulver (Mach) 546.
Kleber, Präexistenz im Getreide (Balland) 610.
Klinophaeit (Schulze) 401.
Knallsäure (Scholl) 780.
Knochenmehl, Analyse (Weibull) 131. — Unters. (Hess) 583.

Kobalt, O-Verbb. (Donath) 1007. — Trennung v. Nickel (v. Knorre, G.) 1092.
— ammoniakverbb. (Petersen) 148.
— basen, Konst. (Jörgensen) 340.
— erze, arme, Verarbeitung (Stahl) 326; (Herrenschmidt) 284.
— säure (Donath) 1007.
Kochsalz, Analyse (Wiernik, J. u. S.) 442.
Koeffizient, kritischer (Heilborn, E.) 3.
Kohle, Best. d. Schwefels (Handy) 630. — Verbrennung in Luft (Ernst) 373; in O (Mixter, W. G.) 1061. — Verh. gg. Halogene, S u. N (Mixter, W. G.) 1061.
— hydrate, Gebrauch der Bezeichnung (Stone) 881. — Inversion (Winterstein) 470. — d. Leguminosensamen (Schulze) 17. — Verdauung und Resorption (Hess) 433.
Kohlen für die Koksbereitung (Pennock) 966. — Produktion auf d. ganzen Erde ums Jahr 1890 (v. Ehrenwerth) 869. — Vork. im Kaukasus (Helmhacker, R.) 70.
— fund in d. Eifel (Grebe) 955.
— oxyd, Ausmittelung im Blute (Landois) 958. — Ausscheidung (de Saint-Martin, L.) 60. — Nachw. (Gréhant) 584. — spez. Gewicht (Leduc) 197.
— säure, Austausch gg. Sauerstoff in der Pflanze (Schlösingfils) 157. — Austausch gg. Sauerstoff zwischen Pflanzen und Atmosphäre (Schlösing fils) 54. — Darst. (Pullman u. Elworthy) 807*. — Diffusion im Boden (Hannén) 848. — Kompression mit Chlormethyl (Kuenen) 506. — Schwankungen in d. Atmosphäre (Puchner) 8.
— stoff, Atomgewicht (Leduc) 197. — Best. im Eisen (Reinhardt) 131. — Darst. unter starkem Drucke (Moissan) 624. — Linienspektrum (Eder u. Valenta) 765. — Molekularrefraktion (Gladstone) 555. — in organ. Verbb. (Klingemann) 1045.
— — atom, unsymmetrisches (Simon) 516.
— — atome, unsymmetrische (Simon) 641.
— — chlorojodid (Besson) 198.
— wasser-stoff, C_7H_{14} (Maquenne) 689.
— — stoffe, aromatische, Einw. v. Senfölen (Friedmann u. Gattermann) 96. — gefärbte (Armstrong) 77.
Kohlrübensalat (Tinsley) 397.
Koks, Best. d. Schwefels (Handy) 630.
— fabrikation, Nebenerzeugnisse (K.) 333.
— öfen, Wiedergewinnung d. Nebenprodd. (Dreyfus) 189.
— türme (Hurter) 908.
Kolik d. Pferde (Lungwitz) 273.
Kolloide, Verh. in organ. Lösungsmitteln (Schneider) 382.
Kolorimeter (Hoppe-Seyler) 291.
Kommabacillen, siehe: Cholerabacillen.
Kondensation mittels Cyankalium (Smith) 387.
Konservierung d. Fleisches (Trapp) 950.
Konstante, Neuberechnung (van Laar) 1001.
Konstitution, chemische, Beziehung zur therapeutischen Wrkg. (Thoms) 708.
Korklamelle (van Wisselingh) 87.
Kost d. Haushaltungsschule d. Krupp'schen Gufsstahlfabrik (Prausnitz) 165.
Krater d. Vulkans auf Hawai (Dodge, F. S.) 1087.
Krauskohl (Tinsley) 397.
Krebskranke, Ausscheidung der Chloride (Laudenheimer) 162.
Kreolin (van Eyk) 171; (Arnold, K.) 1076.
Kreosot, Best. (Schlicht) 504. — offizinelle, Analyse (Béhal u. Choay) 588.
Kreosotal (Brissonet) 1040.
Kresalole (Neifse, R.) 174.
Kresol (Engler u. Dieckhoff) 173; (Hirschsohn) 661. — 50%, wasserlöslich (Raschig, F.) 1074.
— glykolsäure, Derivv. (Forte) 522.
Kresolum crudum solubile (Hirschsohn) 750.
Kresotid (Anschütz) 154.
Kresotinsäureanhydrid (Schöpff) 303.
Kryolit, Verarbeitung 671.
Krystalle, elektrische Figuren, auf d. Oberfläche (Jannettaz) 952. — optische Anomalien (Brauns, R.) 64.
Krystall-messung (Goldschmidt) 919.
— struktur, zwei Theorien (Schönflies, A.) 65.
— thiophen (Liebermann) 881.
Krystallographische Notizen (Baumhauer) 953.
Kühler für flüchtige Fll. (Noyes, W. A.) 145.
Kühlrohr (Donath) 762.
Kuh-dünger, Analyse (Kochs) 274.
— milch, Nucleïngehalt (Szontagh) 985. — Unterschied v. Frauenmilch (Soxhlet) 703.
— pocken (Herz) 705.
Kulturen, reine (Koch) 740.
Kupfer, elektrolytische Abscheidung (Ross) 861. — Extraktion (Blattner u. Kestner) 867. — Nachw. (Hugounenq) 369; (Aller) 858.
— acetat-ammoniak (Förster) 100.
— — pyridin (Förster) 100.
— blasen für d. Laboratoriumsgebrauch (Ebert) 409.
— cyanür, Verbb. mit alkal. Cyaniden (Fleurent) 560.
— hydroxyd, Entwässerung (Kosmann) 926.
— kalklösung gg. die Kartoffelkrankheit (Giltay) 440.
— kalkmischung gg. d. Kartoffelkrankheit (v. Thümen) 439.
— oxydhydrat, Entwässerung (Ochsenius) 224.
— phosphid (Granger) 204.
— retorten (Ebert) 409.
— salze als Desinfektionsmittel (Green) 838. — Reaktion (Lenoble) 719.
— steinbessemern (Auerbach) 284.
— voltameter (Öttel) 970.

Kupferne Gegenstände aus Chaldäa (Berthelot) 560.

Lab, Einw. auf Milchzucker(Richmond)101.
Laboratoriumsgeräte aus Aluminium(Bornemann) 292.
Lactine (Kämmerer, Schmidt und Löffler) 898.
Lävulinsäure, Einw. v. Jods. (Angeli und Chiussi) 11. — thermochemische Daten (Tanatar) 207.
Lävulose, Fällung durch Baryt (Courtonne) 592.
Laktid, Darst. (Anstadt) 514.
Laktonsäure (Feist) 935.
Laktose, Nachw. und Best. (Denigès, G.) 1092.
— carbonsäure (Reinbrecht) 20.
Lanolin, geschwefeltes (Saalfeld) 576.
Lanolinum anhydricum (Mente) 661.
Lanthanoxyd (Nordenskiöld) 339.
Lapachon (Hooker u. Gray) 573. 699.
Lattichpflanzen, Einfl. d. Elektrizität (Warner) 632*.
Laubblätter (Brown, T. H. u. Morris, G. H.) 1070.
Laurineencampher (Semmler) 298.
Laven (Williams) 127. — vom Mount Ingalls (Turner, H. W.) 126. — des Stromboli (Mercalli) 902.
Leber-glykogen, Einfl. d. Lichtes (Graffenberger) 59.
— thran, Alkaloide (Bouillot) 748. — diuretische u. uropoetische Wrkg. (Bouillot) 160.
Lecithine (Maxwell) 842.
Leclanchéelement (Ditte) 971.
Leder, Best. der freien Schwefels. (Jean) 670; d. Traubenzuckers (Simand) 143. — Surrogat (Blandy) 997*.
— bildung, Theorie (Fahrion) 759.
Legierung v. Al mit Weifsguls (Hjelt) 204. — v. Mg, Fe u. Zn (Warren) 512.
Legierungen v. Eisen u. Chrom (Hadfield) 963. — v. Kadmium, Wismut und Blei mit anderen Metallen (Heycock u. Neville) 205. — v. Zinn u. Eisen (Headden) 205.
Leguminosen, Aufnahme v. freiem Stickstoff (Kossowitsch) 613. — Stickstoffquellen (Lawes u. Gilbert) 429.
— samen, Kohlehydrate (Schulze) 17.
Lehrbuch der organ. Chemie (Bernthsen) [1052.]
Leim, Luftblasen (Bergmann) 760.
Leinsamen, Proteïnsubstanzen (Osborne) 358.
Leinölsäure, Vork. in tierischen Fetten (Kurbatow) 383.
Leitfähigkeit, elektrische, v. Lagg. (Konowaloff) 505; Einfl. d. Bors. (Magnanini) 1003; der wss. Lsgg. einiger Fluoride (Speranski) 505.
Leuchtgas, Aufbesserung (Salomons) 679. — Reinigung (Hunt) 679.
— fabrikation, Verbesserungen (Wilson) 997*.
Leucin, Konst. (Schulze) 386; (Schulze u. Likiernik) 469.
Leucit, Darst. (Duboin) 225.
— basalte von Neu-Südwales (David und Anderson) 494.
Leuconostoc (Liesenberg u. Zopf) 104.
Leucotin (Ciamician u. Silber) 890.
Lherzolit v. Rocca di Silano (Busatti) 275.
Licareal (Barbier) 1024. 1068. — Derivv. (Barbier) 1024.
Licaren (Barbier, Ph.) 1068.
Licarsäure (Barbier) 1024.
Lignocellulosen, Reaktion (Cross u. Bevan) 757.
Liköre, künstl. Färbung 268.
Limonen (Baeyer) 943.
Linalylacetat (Schimmel u. Co.) 985.
— formiat (Schimmel u. Co.) 985.
Links-menthonoxim (Wallach u. Kuthe) 85.
— tropasäure (Merck) 351.
Liquor kalii arsenicosi, Niederschlag (Bräutigam) 268.
Lithionglimmer v. Tröstau (v. Sandberger) 1043.
Lithtum-iridiumchlorid (Antony) 718.
— nitrat, magnetische Drehung (Perkin) 5. 506.
— salze, Krystallform (Traube) 1006.
Lithographensteine, amerikanische (Volney) 851.
Ljungbymeteorit (Nordenskjöld) 278.
Löslichkeit, untere Grenze (Etard) 74.
Löslichkeiten (Etard) 557.
Lösungen, Einfl. d. Schwerkraft (v. Türin) 405. — Hydrattheorie (Pickering, S. U.) 6. 506. — Rotationsvermögen (Wyrouboff, G.) 4. — schwache, kryoskopisches Verh. (Pickering, S. U.) 75. — Theorie (Natanson) 295.
Lösungsisothermen eines Doppelsalzes (Schreinemakers) 507.
Lötmetall (Wibel) 237.
Lötmetalle 182.
Lötrohr-analyse (Landauer) 955.
— beschläge auf Glas (Goldschmidt; Streng) 970.
Lokomotivfeuerbüchsen, Zerstörung (Grittner) 903.
Losophan (Goldmann) 659.
Luftbad (Lonnes) 969.
Luftfeuchtigkeit, Schwankungen (Rubner) 617.
Lumpen, ölige, freiwillige Entzündung (Vuaflart) 376.
Lupine, Alkaloide (Soldaini) 101. — Impfung (Salfeld: Fruwirth) 989.
Lysol (Engler u. Dieckhoff) 171; (Arnold, K.) 1076.

Macis, Unters. (Pfister) 237.
Magdalarot, Fabrikation (Mühlhäuser) 965.
Magen, Bildg. brennbarer Gase (Kuhn) 102. — d. Hundes, motorische Funktionen (Hirsch) 432. — Physiologie (Contejean) 792. — Vork. v. Schwefelwasserstoff (Boas) 433.
— gärung (Hoppe-Seyler) 61.
— inhalt, Best. d. HCl (Martins) 856.
— saft, Analyse (Hallopeau) 589.
— verdauung, Einfl. v. Chloroform (Bertels) 158.
Magnesia, Trennung vom Zink als Phosphate (Stone) 132.
— salze, Bedeutung in d. Landwirtschaft (Loew) 577.
— ziegel (Bischof) 405.
Magnesium als Entwässerungsmittel 177. — Verteilung neben Calcium in d. Natur (Ljubawin) 511.
— carbonat, Darst. (Rotten) 408*.
— phosphat (Stoklasa) 381.
— salze, Reaktionen (Ljubawin) 511.
— stickstoff, Darst. (Paschkowezky) 337.
— sulfat, Hydrate (Linebarger, C. E.) 1062.
— sulfoborit (Naupert u. Wense) 899.
— zinkeisen (Warren) 512.
Magneteisen (Emmens) 403.
— krusten an Flammrohren (Wibel) 288.
— stein, Konst. (Brown) 851.
Magnetische Oxyde (Emmens) 403.
Magnetit (Liversidge, A.) 126. — Bildg. (Svalander u. Laudin) 993.
— kies, nickelhaltiger (Emmens) 850.
Mais, Eiweifskörper (Archbold) 656.
Majoransorten d. Handels (Rupp, G.) 167.
Malachitgrün als Indikator (Lachaux) 667.
Maleïn-phenylhydrazin (Duden) 419.
— säure (Zincke) 774. — Ursachen der Isomerie (Tanatar) 206.
Malleïn (Kresling) 742.
Malonsäure, Einw. v. Diazobenzol (v. Pechmann) 92; Einw. v. Jods. (Angeli) 772.
— äthyläther, Einw. v. Methylenjodid (Tanatar) 207.
Maltose in Bierwürzen u. Maischen (Reinke) 547.
— carbonsäure (Reinbrecht) 20.
Malz, wasserlösliche Kohlehydrate (Düll) 407.
— extrakt (Helbing u. Passmore) 899.
Mangan, Best. im Eisen (v. Reis) 133; in Erzen (Low; Jean) 665. — Darst. (Moissan) 558. — Fabrikation (Greene und Wahl) 867. — Flüchtigkeit (Lorenz und Heusler) 463; (Jordan) 925. — Nachw. (Aller) 858.
— borat (Hartley u. Ramage) 252. 512.
— spat v. Arzberg (v. Sandberger) 1042.
Mannit, Zers. durch den Bacillus aethaceticus (Frankland) 46.
— gärung der Weine (Roos, L.) 1098.
Manno-heptit (Smith) 19.
— heptonsäure, Derivv. (Hartmann) 20. — optische Isomerie (Smith) 19.
— — lakton (Smith) 19.
— heptosazon (Smith) 19.
— heptose (Smith) 19.
Margarine, Nachw. in der Butter (Pinette) 808; (Houzeau, A.) 1094.
Margarodit (v. Sandberger) 1042.
Marktmilch in Giefsen (Uhl) 168.
Martit v. Mexiko (Hill, R. T.) 1084.
Mastixpolitur (Stockmeier) 1099.
Mauerfeuchtigkeit, Best. (Lehmann und Nufsbaum) 165.
Meerschaum von Bosnien und Mähren (Tscherne, M.) 65.
Mehle, Unters. (Léandre) 1049.
Melanit, Darst. (Michel) 67.
Melanostibian (Igelström) 953.
Melanthin (Kobert) 33.
Melaphyr (Termier, P.) 1088.
Melasse, ungarische, Asche (Szilágyi) 827.
Menthol, Derivv. (Berkenheim) 982. — Ester (Schimmel & Co.) 985.
Menthon (Semmler) 297.
— oxim (Wallach u. Kuthe) 85.
Menthylamin (Wallach u. Kuthe) 85.
Merkur-ammoniumsalze, Einw. v. KJ und $Na_2S_2O_3$ (Balestra) 559. — neue (Balestra) 559.
— anilverbindungen (Piccinini und Ruspaggiari) 564.
— phenylamin (Piccinini u. Ruspaggiari) 564.
Merotropie (Michael) 12.
Mesadichlorbrenzweinsäure (Michael und Tissot) 244.
Mesakonsäuren (Fittig) 412.
Mesitylen (Orndorff u. Young) 1008.
Mesitylpyrrol (Dennstedt) 299.
Mesotype (Lüdecke) 274.
Mesoxalsäure (Matignon) 692.
Messing, Färben 183; (v. Brauck) 1030*.
— bad 905.
Metaldehyd (Tröger) 85.
Metall-blätter einfarbig oder gemustert zu färben (Rosenthal) 447*.
— jodide, Löslichkeit in Jodmethylen (Retgers) 924.
— oxyde, Einw. hoher Temperaturen (Moissan) 198.
Metalle (v. John und v. Fullon) 754. — Einw. auf Salpeters. (Freer u. Higley) 719.
Metalloïde, Löslichkeit in Jodmethylen (Retgers) 924.
Metanilsäure (Häussermann) 517.
Meteoreisen von Cañon Diablo (Friedel) 227. 626; (Moissan) 625. — v. Stutsman Cty. (Huntington) 279.
Meteorit von Grofsliebenthal (Melikoff und Schwalbe) 627. — japanischer (Ward, H. A.) 1089. — von Ljungby (Norden-

skjöld) 278. — von Winnebago County (Newton, H. A.) 1090.
Meteorstein von Bath (Foote, A. E.) 1089. — von Makariwa (Ulrich) 627.
Methakrylsäure, Darst. (Ostroff) 514.
Methenylmethyltoluylendiamin (Stephan) 526.
Methintricarbonsäureäther (Michael) 13.
Methode, falsche, handelsanalytische, in d. Vereinigten Staaten (Breyer u. Schweitzer) 179.
Methoxy-ämidodimethylbenzol (Hodgkinson u. Limpach) 24.
— amidodimethylbenzol (Hodgkinson und Limpach) 524.
— anaacetylamidochinolin, Darst. (Dahl & Co.) 72*.
— bernsteinsäure, optisch aktive (Purdie u. Walker) 384. 514. — Zerlegung in ihre optisch aktiven Komponenten (Purdie u. Marshall) 383. 514.
— phtalazin (Gabriel u. Neumann) 832.
Methyl-adipinsäure, Derivv. (Semmler) 877.
— — diäthylester (Semmler) 298.
— äthyl-äthylen (Kondakow) 383.
— — pinakon (Selinsky u. Krapiwin) 383.
— — thetin (Carrara) 824.
— äthoxyphtalazin (Gabriel u. Neumann) 833.
— alkohol (de Bruyn) 599. — Hydrat (de Forcrand) 206. — als Lösungsmittel (de Bruyn) 296.
— allylpyrazolon (v. Rothenburg) 881.
— amido-benzoësäure (Fortmann) 829.
— — crotonsäureanilid, Darst. (Farbwerke) 999*.
— — methylenglutakonsäuremethylester (v. Pechmann) 645.
— — phenylglyoxylsäure (Schad) 533.
— azobenzolcyanacetat (Haller u. Brancovici) 879.
— benzimidazol (Bamberger u. Berlé) 776. — Phtalon (Bamberger u. Berlé) 776.
— — carbonsäure (Bamberger u. Berlé) 776.
— benzoylazobenzolcyanacetat (Haller u. Brancoxici) 879.
— bernsteinsäure, Ester (Braunschweig) 600. 689.
— brasilin (Herzig) 654.
— brenzschleimsäure (Hill u. Jennings) 822.
— bromphenyldihydrochinazolin (Widman) 884.
— butylthioharnstoff, Entschwefelung (Dixon) 517.
— camphersäureäther (Cazeneuve) 535.
— carboxylbenzimidazol, Phtalon (Bamberger u. Berlé) 775.
— chloramin (Berg) 1008.
— chinolon (Decker) 394.
— — carbonsäure (Roser) 31.
— chlorid, Kompression mit CO_2 (Kuenen) 506.
— cymylketon (Claus) 210.
Methyl-dibromthymolat (Pellacani) 563.
— dihydro-cinchoninsäure (Roser) 31.
— — isoindol (Gabriel u. Neumann) 833.
— diphenyl-glyoxalin (Japp u. Murray) 646.
— — piperazin (Trapesonzjanz) 91.
— — toludihydrochinoxalin (Stephan) 526.
— fisetol (Herzig u. v. Smoluchowski) 653.
— furfurol (Hill u. Jennings) 822.
— glutarsäure (Armstrong u. Kipping) 258.
— indazol (Schad) 533.
— — carbonsäure (Schad) 533.
— inosit (Flint u. Tollens) 420.
— isoamylthioharnstoff, Entschwefelung (Dixon) 517.
— isocarbostyril (Gabriel u. Neumann) 259.
— isochinolon (Decker) 394.
— isocumaron (Gabriel u. Neumann) 259.
— isoindol (Gabriel u. Neumann) 833.
— isoxazolonimid (Burns) 568.
— ketohexenylen (Hagemann) 931.
— keto-hexenylencarbonsäureester (Hagemann) 931.
— — methylnitrodihydroxychinoxalin (Kehrmann u. Messinger) 211.
— pentamethylen (Semmler) 298.
— ketoximpentamethylen (Semmler) 298.
— naphtalimid (Jaubert) 572.
— naphtophenazonium-hydroxyd (Fischer u. Franck) 524.
— — verbb. (Fischer u. Frank) 524.
— nitroisochinolon (Decker) 394.
— oxythiazol (Tcherniac) 297.
— pentamethylenol (Semmler) 298. 877.
— pentamethylen (Semmler) 877.
— phenyl-dihydrochinazolin (Widman) 884.
— — rosindulin (Fischer u. Hepp) 478.
— phenylendiamin (Fischer u. Heiler) 605.
— phtalazon (Gabriel u. Neumann) 832.
— pipecotinsäure (Auerbach) 99.
— pyrazol (Buchner u. Fritsch) 729.
— pyridincarbonsäure (Auerbach) 99.
— pyridon (Decker) 393.
— pyrrol (Zanetti) 17.
— tetrahydro-isochinolin (Roser) 29.
— — perichinaldimidazol, Phtalon (Bamberger u. Berlé) 776.
— tolyldihydrochinazolin (Widman) 884.
— toluylen-diamin (Stephan) 525.
— — sulfoharnstoff (Stephan) 526.
— trimethenyldicarbonsäure (Feist) 935.
— trimethylenpyrazolon (v. Rothenburg) 881.
— xanthon (Schöpff) 803.
Methylen-blaufarbstoff (Bernthsen) 89.
— dibrenzkatechin (Caro) 520.
— dinaphtylenoxyd (Wolff) 389.
— diphenylenoxyd (Dreher und v. Kostanecki) 422.
— jod als Lösungamittel für Jodide (Retgers) 924.
— monohydrobenzoësäure (Einhorn und Tahara) 609.
— phtalaminsäure (Pulvermacher) 931.

Micrococcus albus (Ottolenghi) 484.
Mijakeshima (Petersen) 494.
Mijakit (Petersen) 494.
Mikrogaslampen (Altmann) 289.
Mikrogranulit (Termier, P.) 1088.
Mikromyces Hofmani (Gruber) 482.
Mikroorganismen, Abscheidung durch Zentrifugalkraft (Lezé) 358. — Fermentbildung) (Fermi) 103. — Lebensgeschichte (Hansen) 329. — Rolle bei d. Ernährung insektenfressender Pflanzen (Tischutkin) 612.
Mikroskop (Laspeyres) 919.
Milarit, Zus. (Treadwell, F. P.) 66.
Milch, Abrahmung u. Wasserzusatz (Leuch) 897. — Analyse, Babcock's Methode (Shutt, F. T.) 138; in Canada (Ellis) 712. anormale 396. — Aufrahmen (Bergmann) 435. — Berechnung d. Trockensubstanz (Babcock) 445. — Best. des Fettgehalts (Weifs) 589; (Liebermann und Székely) 802; (Lang) 960; (Richmond, H. Dr.) 1094; des Milchzuckers (Denigès, G.) 1092; der Trockensubstanz (Richmond, H. D.) 138. — Bildg. d. Zuckers (Cornevin) 616. — bittere (Bleisch) 434. — Einfl. der Antiseptica (Jean) 1036. — Fälschung auf Guadeloupe 268. — gesunder Wöchnerinnen, Keimgehalt (Palleske, A.) 47. — immunisierter Tiere (Brieger u. Ehrlich) 620. — Konservierung (Sebelien) 1038; (Krüger) 436. — Sterilisierung (Bleisch) 434; (Flaack) 706; im Grofsbetriebe (Hesse) 897. — tägliche Schwankungen im Fettgehalte (Melander) 435. — Verdaulichkeit (Magnus-Levy) 615. — Verteilung d. Bakterien (Niederstadt) 396. — der Ziege (Schaffer) 620.
— futterkuchen (Rehnström) 440.
— kühe, Ausnutzung d. Futters (Ramm) 273.
— proben, Analysen (Stift) 167.
— produkte, Zus. (Richmond) 704.
— prüfer (Embrey, G.) 1090.
— säure, Ausscheidung nach der Leberexstirpation (Minkowski) 894. — im Blute u. Harne (Irisawa, T.) 68.
— — anilid, Krystallform (Doss) 79.
— — bacillus, pathogene Wrkg. (Wurtz u. Lendet) 740.
— wirtschaft (Schuppan) 1033.
— zucker, Best. (Denigés, G.) 1092. — Einw. einiger Enzyme (Richmond) 101.
Milzbrand, Albumosen und Toxalbumine (Hankin u. Wesbrook) 47. — chemische Pathologie (Martin) 220.
Mineral, neues, von Boleo (Cumenge, E.) 1086.
— bildung in Schmelzmassen, Gesetze (Vogt, J. H. L.) 68.
— öl, Best. v. Neutralfett (Klimont) 995. — Gewinnung (Young) 192*. — Nachw. v. fettem Öl (Ruhemann) 862.
— öle, Entflammungspunkt und Verbrennungswärme (Steuart) 188. — Löslichkeit in Aceton (Wiederhold) 870.
Mineral-schmieröle, Best. d. Asche (Stepanow) 446.
— substanzen, Unters. (Moses und Wells) 956.
— sulfide, künstl. Darst. (Warren, H. N.) 123.
— synthesen, neue (v. Chrustschoff, K.) 123.
— wässer v. Askern in Yorkshire (Bothamley) 955. — v. Barèges, Schwefelverbb. (Nicolas) 627. — eisenhaltige Veränderung (Tolomei) 749. — Fabrikation (Zinkeisen, W.) 1075. — Galiziens (Szajnocha) 1044. — Keimgehalt (Siedler, P.) 176. — v. Kerö u. d. grofsen Salzteiches bei Kolosz (Hankó) 1045. — d. Saroltaquelle (v. Ilosvay) 1045. — Zus. (Bothamley) 955.
— wasser d. Eisenquelle v. Óvári (Neumann, S.) 1089.
— wolle, Darst. (Hubbell) 808*.
Mineralien aus d. Fichtelgebirge (v. Sandberger) 1042. — d. Malines (Michel) 275. — d. Staßfurter Salzlagers (Kosmann) 624. — aus d. Umgegend v. Thiviers (Michel) 226. — v. York Haven (Ehrenfeld) 851.
Mischkrystalle (Schröder van d. Kolk) 771.
Molekular-bewegung der Gase (Cornelius) 922.
— gewicht, Best. nach Raoult (Garelli u. Ferratini) 920; Best. nach d. Siedmethode (Baroni) 1003; mit d. Siedeapp. (Roloff) 456. — gelöster Substanzen, Best. (Sakurai) 76.
— gröfse, Best. aus d. Verdunstungsvermögen (Kronberg) 507.
— krafte (Seelig) [1027].
— refraktion (Gladstone) 555.
— volume gelöster Alkalisalze u. Säuren (Traube) 455.
Mono-azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin (Farkwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 1103*.
— bromcholesterylbenzoat, Krystallform (Fock) 928.
Moorboden (Schmöger) 847. — pflanzenschädliche Stoffe dess. (Tacke, B.) 117.
Morbus Addisonii (Kolsch und Pichler) 912.
Morphin, Wrkg. auf d. Atmung (Vollmer) 110. — Ausscheidung durch d. Speichel (Rosenthal) 488.
Moschus, künstlicher (Nölting) 471.
Most, Gärung mit verschiedenen Hefearten (Mach u. Portele) 218. — Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen (Mach und Portele) 219. — v. Obst, Unters. (Weigert) 139. — Vergärung, Wrkg. des Kupfervitriols (Pichi) 184.
Muscarin (Parry) 34; (Nothnagel) 982.
Musivgold (Wilm) 510.

Muskel-arbeit, Einfl. auf d. Ausscheidung d. Phosphors. (Klug u. Olsavszky) 791; auf die Schwefelausscheidung (Beck und Benedikt) 792.
— zucker (Panormoff) 790.
Muskeln, embryonale, Zus. (Jakubowitsch) 744. — Einfl. d. Chinaalkaloide (Santesson) 108. 109.
Mycoderma cerevisiae (Hansen) 331.
Myristinsäure in der Butter (Johnstone; Richmond) 15.
Myriston (Kipping) 721.
Myrosin (Hildebrandt) 857.

Nährböden (Drossbach) 104.
Nährstoffe, Verdauung und Resorption (Weiske) 120.
Nahrung, eiweifsarme (Munk, F.) 1072; Schädlichkeit (Rosenheim) 790. — sterilisierte (Langermann) 946.
Napellin (Dunstan u. Harrison) 654.
Naphtal-idonaphtochinonnaphtalid (Fischer u. Hepp) 480.
— imid (Jaubert) 572.
Naphtalin, Abkömmlinge (Otto, Rössing u. Tröger) 348. — gleichkernige Triderivv. (Meldola u. Desch) 98.
— derivate, Darst. aus Dehydracetsäure (Collie) 393. 699.
— rot (Mühlhäuser) 965.
— sulfinsäure (Otto, Rössing und Tröger) 348.
— — äthyläther (Otto u. Rössing) 562.
— — methyläther (Otto u. Rössing) 562.
Naphtal-oxim (Jaubert) 573.
— phenylhydrazon (Jaubert) 573.
— säure (Jaubert) 572.
Naphtazin (Fischer u. Hepp) 479.
Naphtazine (Fischer u. Junk) 525.
Naphten (Aschan) 303.
— säuren (Aschan) 303.
Naphtenrhodol (Zincke) 887.
Naphtidin, Darst. (Reverdin u. de la Harpe) 29.
Naphtinduline (Fischer u. Hepp) 476. 479.
Naphto-chinonsulfosäure (Conrad u. Fischer) 156.
— fluoran (Meyer) 523.
Naphtol, Sulfoss. (Conrad u. Fischer) 155.
— azotolunitril (Niementowski) 425.
— azotoluylsäure (Niementowski) 425.
— carbonsäure (Rosenberg) 259.
— disulfosäure 844; (Cassella & Co.) 1056*.
— sulfosäure (Kalle & Co.) 287*. — Darst. (Kern u. Sandoz) 72*.
Naphtole, Kondensation mit Chloral (Elbs) 391; mit Formaldehyd (Abel) 308.
Naphtophenazinoxyd (Zincke) 887.
Naphtyl-äther, Substitutionsprodd. (Sachs) 536.
— äthylsulfon (Otto, Rössing u. Tröger) 349.
Naphtyl-amindisulfosäure (Cassella & Co.) 1056*.
— amin, neue Derivv. (Bischoff u. Hausdörfer) 90. — Darst. (Kern u. Sandoz) 72*.
— azonitroäther (Oddo u. Ampola) 1015.
— blau (Fischer u. Hepp) 479.
— disulfoxyd (Otto, Rössing und Tröger) 349.
— indol (Brunck) 28.
— methylsulfon (Otto, Rössing u. Tröger) 349.
— phenylsemithiocarbazid (Dixon) 97.
— violett (Fischer u. Hepp) 479.
Narceïnnatrium-Natriumsalicylat (Merck) 845.
Natracetessigester, Einw. v. Methylenjodid (Hagemann) 930.
Natrium chloroborosum (Kottmeyer, G.) 170.
— acetat, Rk. (Collischonn) 296.
— acetessigester, Konst. (Michael) 12.
— borat, Darst. (Bigot u. Schreiter) 71*.
— chlorit, Dissociation (de Sanderval) 766.
— cyanessigäther (Müller) 84.
— ferrit (Van Bemmelen u. Klobbie) 202.
— monoantimonit (Cormimboeuf) 250.
— phenylhydrazin, Synthesen (Michaelis, A.) 1065.
— platinchlorid, Löslichkeit in A. (Peligot) 180.
— sesquiantimonit (Cormimboeuf) 250.
— silikate, Lsg. (Kohlrausch, F.) 74.
— sulfat, magnetische Drehung (Perkin) 5. 506.
— sulfid (Ferrier) 142.
— superoxyd (Castner) 630*. — Anw. zur Analyse (Hempel) 500. — Fabrikation (Prud'homme) 199.
— titanate, krystallisierte (Carmimboeuf) 67.
Natrolith (Brauns) 1041.
Natterwurzel, Analyse (v. Stein) 174.
Nefrozymase (Béchamp) 910.
Nelkenöl, Rkk. (Stern) 711.
Nematoden (Hollrung) 437; Vanha, J. J.) 1083.
Neodidymoxyd (Nordenskiöld) 339.
Nervenmark, Bestandteile (Kossel u. Freytag) 56.
Nefsler's Reagens, Bereitung (Egeling) 135.
Neurin (Parry) 34.
Nickel, Analyse (Emmens) 665. — gasvolumetrische Best. (Syssoyeff) 230. — Gewinnung (Björkkman) 964. — Produktion (Vogt) 402. — Trennung v. Co (von Knorre, G.) 1092. — Vorkommen (Vogt) 402.
— eisenlegierung (Ulrich) 491; (Wedding) 1096.
— erz, platinhaltiges, v. Canada (Clarke u. Catlett) 491.
— Skutterudit (Dana, J. D. u. E. S.) 1066.
— tetracarbonyl (Gladstone) 555. — Struktur (Armstrong) 809.

Niederschläge, Auswaschen (Voorhees, E. B. u. L. A.) 915. — Best. auf optischem Wege (Aglot) 579.
Niederschlagsmembranen, Permeabilität (Meerburg) 1001.
Nieren, Funktion (Chabrié) 841.
Nikotin (Pinner) 609. 889. — Abscheidung (Nasini u. Pezzolato) 215. 787. — Formel (Etard, A.) 157. — Konst. (Blau) 835.
Nitramidanilidosalicylsäure (Dierbach) 25.
Nitranilin, Darst. (Anilinölfabrik A. Wülfing) 447*. 1028*.
Nitrifikation (Godlewski) 1082.
Nitrile, Kondensation mit Estern (Fleischhauer) 884. — polymere (Burns) 567.
Nitrite, empfindliche Rk. (Beyerinck) 107. — gasometrische Best. (Van Deventer) 956. — Rk. (van Deventer) 780.
Nitritreaktion, Schäffer'sche (van Deventer u. Jürgens) 955.
Nitro-acetonitril (Scholl) 731.
— alizarin, Darst. (Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning) 1109*.
— benzaldehyd, Kondensationsprodd. mit Di- u. Monomethylresorcin (Zenoni) 23.
— benzamaron (Klingemann) 1018.
— benzol, elektrolytische Reduktion (Häussermann) 422; (Häussermann; Elbs) 517; (Gattermannn u. Koppert) 518.
— — sulfinsäure (Limpricht) 300.
— benzyl-alkohol (Söderbaum u. Widman) 87.
— — amidobenzoësäure (Paal und Fritzweiler) 305.
— — anilin (Kehrmann und Messinger) 210.
— — formylamidobenzoësäure (Paal und Fritzweiler) 305.
— — toluidin (Lellmann u. Meyer) 257.
— — verbindungen (Beck) 829.
— butani, Synthese (Bewad) 513.
— cellulose, Best. d. N (v. Keussler) 318.
— glycerin, Best. (Liebschütz) 589.
— hexan, Synthese (Bewad) 513.
— körper, Einw. v. $AlCl_3$ (Stockhausen u. Gattermann) 89.
— kupfer (Sabatier und Senderens) 926.
— methyloxyacetophenon (Stockhausen u. Gattermann) 89.
— oxyacetophenon (Stockhausen u. Gattermann) 89.
— paraffine, Synthese (Bewad) 513.
— pentan, Synthese (Bewad) 513.
— phenoleucalyptolmethan (Spizzichino) 657.
— phenyl-azimidosalicylsäure (Dierbach) 25.
— — dimethylresorcinmethan (Zenoni) 25.
— — monomethylresorcinmethan (Zenoni) 23.
— propan, Synthese (Beward) 513.
— toluoldiazoimid (Nölting, Grandmougin u. Michel) 86.
Nitroxyloldiazoimid (Nölting, Grandmougin u. Michel) 86.
Nitros-amin (Knorr u. Duden) 386.
— amine, Einw. v. Harnstoff (Tafel und Vogel) 606.
Nitroso-aceton (Oddo) 651.
— azokörper, Konst. (Kehrmann und Messinger) 211.
— benzolsulfonsäure (Limpricht) 300.
— benzylhydroxylaminbenzylderivv.(Lindner) 1009.
— guanidin (Thiele) 641.
— naphtol, Verwendung in der Analyse (v. Knorre, G.) 1092.
— naphtole (Aktiengesellsch. für Anilinfabrikation) 1031*.
— propionsäure (Oddo) 651.
— pyrolidin (Demjanow) 515.
— sulfonsäuren (Limpricht) 300.
Nonose (Stone) 881.
Nonylon (Kipping) 721.
Normaljodlag, Darst. (Payne, H. L.) 129.
Nosean-Hauyngruppe (Osann) 274.
Nucleïn, vegetabilisches (Petit, P.) 1070. — in d Milch (Szontagh) 985.
— basen (Wulff) 421.
— säure (Horbaczewski; Kossel) 787.
Nucleoalbumin, Nachw. im Harn (Mörner) 135.

Oberfläche von van der Waals (Kuenen) 506.
Obst, Bestandteile (Behrend) 327.
— most, Unters. (Weigert) 139. 327.
— wein (Behrend) 327.
Ochsen, Fütterungsverss. (Gössmann, C. A.) 72°.
Öl, ätherisches, v. Cicuta virosa (Trapp) 1025; v. Eucalyptusglobulus (Spizzichino) 657.
Öle, ätherische (Wallach u. Kerkhoff) 1020; Best. in aromatischen Wässern (Ranwez) 806; Nachw. d. Cineols (Hirschsohn) 503; v. Cineol (Hirschsohn) 667; neue Ester (Schimmel u. Co.) 985. — fette, Bleichen, Desodorisieren u. Reinigen (Mills) 192*; Lokalisierung beim Keimen und Samen (Mesnard) 485.
Öl-kuchen, Vorkommen v. freien Fettss. (Dyer u. Gilbard) 515.
— säure, Struktur (Saytzeff) 639.
— säurehydrazid (Duden) 419.
Ofen, elektr. (Moissan) 291; (Saladin) 687; (Moissan u. Violle) 761; (Ducretet und Lejeune) 913. — Hempel'scher, zur Demonstration chem.-technologischer Prozesse (Lüpke) 922.
— futter, basisches (Alzugaray) 191*.
Okto-chlorketohydrinden (Zincke u. Günther) 475.
— naphtylalkohol (Schukowsky) 392.
— naphtylen, Rkk. (Schukowsky) 392.

Olefinreihe, Einw. v. Nitrosylchlorid (Tilden u. Sudborough) 635.
Oleïn, Best. (de Koningk, L.) 139.
— dioxystearinschwefelss. (Juillard) 187.
— säure, Einw. v. $NaHSO_3$ u. SO_2 (Saytzeff, M.—C. u. A.) 637.
Oleorefraktometer (Richmond, H. D.) 128.
Olivenöl, wertvolle u. interessante Seifen (Bornträger) 843.
Olivin (Kunz) 901.
Opianaldehydsäure (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
Opiazon (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
Opiumrauch (Moissan) 158. — physiologische Wrkg. (Gréhant u. Martin) 159.
Orangefarbstoffe (Leonhardt u. Co.) 1054*.
Orchideen, Riechstoffe (Mesnard) 743.
Orcin, Darst. (Collie u. Myers) 87. 521. — Einw. v. Chlor (Zincke u. v. d. Linde) 603. — Ketochloride (Zincke) 773; (Zincke u. Fuchs) 775.
Orthoklasporphyr (Termier, P.) 1088.
Osmium, metallisches (Joly u. Vèzes) 717. — Verbb. (Moraht u. Wischin) 464.
Osmotischer Druck (Nernst) 456.
Osotriazol (Förster) 606.
Oubain, physiologische Wrkg. (Sailer) 489.
Oxal-brombuttersäure (Feist) 935.
— essigätherhydrazid, Kondensationsprodukte (Walker) 305.
— essigester (Wislicenus u. Jensen) 87.
— ester, Kombination mit Diacetonitril (Fleischhauer) 885. — Kondensation mit Acetonitril (Fleischhauer) 884.
— säure, Lokalisation in d. Pflanze (Giessler) 743. — wasserfreie (Fischer, W. W.) 81. — Zers. durch Ferrisalze (Lemoine, G.) 1057.
— — lösungen, Zers. (Gigli, T.) 11.
Oxalurie, alimentäre (Abeles) 60.
Oxalyl-malonsäure, neues Diureïd (Matignon) 878.
— malonyldiureïd (Matignon) 692.
Oxäthylmethylphenylpyrazolon, Darst. (Farbwerke) 998*.
Oxaminsäure (Matignon) 347.
Oxazole, Synthese aus Benzoin u. Nitrilen (Japp u. Murray) 646.
Oxime, aliphatische isomere (Minunni) 342. — Theorie (Claus) 569.
Oximido-dipropionitril (Burns) 568.
— verbindungen, Umlagerung (Beckmann u. Köster) 938.
Oxindolsäure (Fileti u. Cairola) 208.
Oxomalonsäureäthylester (Anschütz und Parlato) 253.
Oxosantogenenlakton (Klein) 40.
Oxy-benzoylbenzoësäure (Friedländer) 521.
— benzylidenamidophenol (Hägele) 606.
— brassidinsäure (Holt u. Baruch) 877.
— cellulose (Flint u. Tollens) 420; (Nastjukow) 516.
— chinaseptol, Wrkg. (Rohrer) 1034.
Oxy-dialkylamidobenzophenone, Äther (Farbwerke) 872*.
— dimethyl-pyridoncarbonsäureester (Feist) 935.
— — xanthon (Dreher und v. Kostanecki) 423.
— hämatin (Bertin-Sans u. Moitessier) [illegible]
— isobuttersäure, Darst. (Ostroff) 514
— isonitrosoaceton, Salpetrigsäureester (Behrend u. Schmitz) 824.
— methylen-campher (Claisen) 888.
— — glutakonsäuredimethylester (v. Pechmann) 644.
— — verbb. (Claisen) 888.
— naphtindon (Fischer u. Hepp) 479.
— naphtochinonanilid (Zincke) 309.
— naphtoësäure (Rosenberg) 259; (Hosaeus) 835.
— naphtophenazin (Zincke) 887.
— pentinsäure (Fittig) 412.
— phenyl-glyoxylsäure (Schad) 533.
— — merkaptan (Purgotti) 569.
— rosindon (Fischer u. Hepp) 478.
— säuren, Spaltungsprodd. (v. Pechmann) 644; (v. Pechmann u. Neger) 721.
— sparteïn (Ahrens) 312.
— tetrinsäure (Fittig) 412.
— uvitinsäure, Darst. (v. Heyden Nachf.) 386*. — Einw. von Diazobenzolchlorid (Blanck) 775. — Ester (Meister) 604.
— xanthone (Dreher u. v. Kostanecki) 42[illegible] — Darst. (Baumeister) 388.
Ozon, Bildg., Einfl. d. Temperatur (Beil) 633. — neue Anwendungen (Villon) 1061.

Palladium, Atomgewicht (Joly und Leidié) 513.
Pallasite (Huntington) 279.
Palobalsam (Merck) 348.
Pangaduin (Bouillot) 748.
Papaveraceenalkaloide (Schmidt) 785.
Papierleimung (Bruck) 221.
Paprika, Unters. (Pfister) 237.
— waren, Verfälschung (v. Bittó, B.) 16[illegible]
Para-anthracen, Darst. und Konst. (Lieberger) 349.
Paraffinderivv., Wärmeausdehnung (Thorpe u. Jones) 508.
Paraffine, Wärmeausdehnung (Thorpe und Jones) 508.
Parabansäure (Matignon) 346.
— fuchsin (Cassella u. Co.) 1078*.
— galaktan (Schulze) 17.
— galaktoaraban (Schulze) 18.
— sulfatammon (Divers u. Haga) 19[illegible]
Parakonsäuren (Fittig) 412.
Paraldehyd (Tröger) 85.
Paranthit v. Clay County (Berkeley) 4[illegible]
Paridin (Kobert) 33.
Parillin (Kobert) 33.
Pech, Analyse (Brand) 669.
Peel Island (Petersen) 494.

Pelargonsäure (v. Grossmann) 820.
Penta-decylalkohol (Simonini) 636.
— glykosen, Verh. im menschlichen Organismus (Ebstein, W.) 1073.
— methylenderivate, neue Bildungsweise (Auwers) 601.
— phenylpyridin (Knövenagel und Weifsgerber) 698.
Pentandion 2, 4, Einw. v. Ammoniak und v. Aminen d. Fettreihe (Combes, A. u. C.) 150. 151.
Pentenderivv., Überführung in Indenderivv. (Zincke u. Günther) 473.
Pentosane in Pflanzen (de Chalmot) 1009.
Pentose (Stone) 881.
Pentosen, lösliche, in d. Pflanzen (de Chalmot) 469. — Verdaulichkeit (Stone und Jones) 747. — Verhalten im Tierkörper (Salkowski) 746.
Pentoxypimelinsäure (Hartmann) 20.
Pepsin (Friedländer; Helbing u. Passmore) 987. — Einfl. v. CO_2 (Schierbeck) 745. — verdauung, Einfluſs des Chloroforms (Bertels) 158. — wasserlösliches (Friedländer) 574.
Pepsine, Beurteilung (Friedländer) 574. — fremden Ursprungs (Portes) 400.
Pepton, Saccharifikationsvermögen (Lépine) 613.
Peptone, Diffusion (Kühne) 818. — Konst. (Schützenberger, P.) 38. — Reinigung (Kühne) 312.
Per-chlor-ameisensäureäthyläther (Anschütz u. Emery) 84.
— — essigsäuremethyläther (Anschütz und Emery) 84.
— — ketoinden (Zincke und Günther) 475.
— — toluidoketoinden (Zincke u. Günther) 475.
— jodäthylen, Darst. (Maquenne, L.) 149.
— molybdänsäure (Péchard) 772.
— oxyde (Carnegie) 455.
Perforiermethode (van Ledden-Hulsebosch) 664.
Pergamentpapier, Prüfung 375.
Perinitronaphtylamin (Nölting und Schell) 608.
Perseït (Maquenne) 469.
Petroleum v. Baku (Aschan) 303. — californisches (Lengfeld u. O'Neill) 500. — Entflammungspunkt und Verbrennungswärme (Steuart) 188. — künstl. (Dieckhoff) 374. — russisches, Rückstände (de Boissieu) 332. — ungarisches (Kosmann) 227.
Pfeffer, Analyse (Ruffin) 382. — Unters. (Pfister) 237.
Pflanze, Atmung (Schlösing fils) 157.
Pflanzen, Entwicklung, Einfl. d. Gasdruckes (Jaccard) 1035.
— atmung, Einfl. d. Lichtes (Detmer) 840.
Phallus impudicus (Bourquelot) 611.
Phenacetin (Helbing u. Passmore) 709. — Prüfung (Platt) 858.
Phenacyldesoxycuminoin (Smith) 387.
Phenakit (Kunz) 901.
Phenanthrachinon (Armstrong) 77.
Phenanthren als Lösungsmittel bei d. Best. d. Molekulargewichts (Garelli u. Ferratini) 920.
Phenate, alkalische (de Forcrand) 732. — wasserhaltige (de Forcrand) 562. 643.
Phenazinoxyd, Anilinverb. (Zincke) 887.
Phenerythren (Kohn u. Fryer) 695.
Phenetol-hydrazobenzol (Jacobson) 886.
— sulfonsäuren (Moody) 388.
Phenocoll (Gane, E. H.) 1077; (Roe, G.) 1077.
Phenol, Kondensation mit Acetylcyanessigester (Held) 880. — Ursache der roten Färbung (Kohn u. Fryer) 695.
— äther, Einw. v. Senfölen (Tust u. Gattermann) 96. — Verseifung (Hartmann u. Gattermann) 256.
— phtaleïn, neue Reaktion (Friedländer) 521. — neue Derivv. (Haller u. Guyot) 695. — Nitroderivv. (Hall) 563.
— — diphenyldicarbamat (Haller u. Guyot) 696.
— — oxim (Friedländer) 521.
— quecksilber (Desesquelle) 156.
Phenole, Best. in roher Carbols. (Schacherl) 324. — d. Braunkohlenteers (v. Boyen) 22. — Einw. von Chlor (Zincke) 603. 773.
Phenolithe des Hegau (Cushing u. Weinschenk) 497.
Phenosalyl (de Christmas) 541.
Phentriazylmethylketon (Bamberger und Lorenzen) 307.
Phenyl-äthoxypyrazol (Walker) 306.
— — carbonsäure (Walker) 306.
— äthyl-dimethylpyrazol (Balbiano) 419.
— — naphtylendiamin (Fischer) 525.
— amidomilchsäure, neue (Erlenmeyer jun., E.) 88.
— anilcyanamid (Tivoli) 212.
— azoformazyl (Bamberger und Wheelwright) 94.
— benzimidophenyläther (Hantzsch) 937.
— benzyl-phenylbenzenylamidin (Beckmann u. Fellrath) 212.
— — pyrazolidin (Michaelis, A. u. Lampe, O.) 1065.
— butylthioharnstoff, Entschwefelung (Dixon) 517.
— carbazokridin (Biszarri) 651.
— carbopyrazolsäure (Balbiano u. Marchetti) 729.
— chloropyrazol (Severini) 1009.
— cyanisocumarin (Gabriel u. Neumann) 259.
— desoxybenzoin (Klingemann) 1020.
— diamidomiasin (Warmington) 643.
— diazoimid (Tilden u. Millar) 390. 524.

Phenyl-dimethyl-pyrazol, Hydrogenation (Marchetti) 207.
— — pyrazolidon (Knorr u. Duden) 386.
— dithio-benzyldimethylketuret (Fromm) 1017.
— — biuret (Fromm) 1015.
— ferrocyanwasserstoffsäure (Bamberger u. Storch) 739.
— glykokoll, Darst. (Koepp, R. & Co.) 71*.
— glyoximhyperoxyd (Scholl) 731.
— hydrazidoisobuttersäurenitril, Verseifungsprodd. (Eckstein) 92.
— hydrazin, Bromierung (Meyer, P.) 25. — Einw. auf Carbonss. (Hodgkinson u. Coote) 389. — Einw. auf Äthylenchlorhydrin (Alvisi) 937. — als Reagens auf Traubenzucker (Kistermann) 444. — Salze u. Derivv. (Thieme, B.) 25. — unsymmetrische Derivv (Widman) 937. — Verbb. mit Metallsalzen d. Magnesiumgruppe (Schjerning) 347.
— — bernsteinsäuredihydrazid(Duden)419.
— hydrazone, stereoisomere (Overton) 424.
— imidouracil (Warmington) 643.
— indoxazen (Cathcart jun. u. Meyer) 95; (Farbwerke) 871*.
— isoamylthioharnstoff, Entschwefelung (Dixon) 517.
— isocumarin (Gabriel u. Neumann) 259.
— isocyanat, Einw. auf Stickstoffbenzylbenzaldoxim (Beckmann u. Fellrath) 211.
— isoxazolonimid (Burns) 568.
— jodidchlorid (Willgerodt) 301. 603.
— ketooxybuttersäure (Königs u. Wagstaffe) 732.
— methyl-acetylpyridonon (v. Pechmann u. Neger) 722.
— — äthoxypyrazol (Walker) 306.
— — äthylpyrazol, Hydrogenation (Marchetti) 207.
— — benzylbenzenylamidin (Beckmann u. Fellrath) 212.
— — carbopyrazolsäure (Balbiano u. Severini) 602.
— — naphtylendiamin (Fischer) 525.
— — pyrazol (Knorr und Duden) 386; (Balbiano u. Severini) 601; (Balbiano u. Marchetti) 729.
— — pyrazolidin (Knorr u. Duden) 386; (Michaelis, A. u. Lampe, O.) 1065.
— — pyrazolidon (Knorr u. Duden) 386.
— — pyrazolin (Knorr u. Duden) 386.
— naphtindulin (Fischer u. Hepp) 479.
— naphtylsemithiocarbazid (Dixon) 97.
— naphtylen-diamin (Fischer) 525.
— — thioharnstoff (Fischer) 525.
— orthosilikat (Stokes) 23.
— oxycrotonsäure (Pulvermacher) 637.
— oxypyrazolcarbonsäure (Walker) 306.
— phenyldithioalduret (Fromm) 1017.
— piperazon (Michaelis u. Hermans) 830.
— propiolsäure (Stockhausen und Gattermann) 256.
Phenyl-pyrazol (Buchner u. Fritsch; Buchner u. Dessauer) 516. — Einw. d. Halogene (Severini) 255. — Homologe, Synthese (Balbiano u. Marchetti) 729.
— — dicarbonsäure (Buchner und Fritsch 516.
— pyrazolidin (Michaelis, A. u. Lampe, O.) 1065.
— pyrazolidoncarbonsäure (Duden) 419.
— pyrazolindicarbonsäure (Buchner und Dessauer) 516.
— rosindulin (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 1055*.
— sulfon-äthylanilid (Otto) 830.
— — anilid (Otto) 830.
— — methylanilid (Otto) 830.
— — säureester (Abel) 308.
— — oxysulfobenzid (Otto) 830.
— thio-biuret, Konst. (Claus) 527.
— — uracil (Warmington) 643.
— tolylsemithiocarbazid (Dixon) 97.
— toluylendiamin (Schraube u. Romig) 834.
— uracil (Warmington) 642.
— zimmtsäure (Müller) 833.
Phenylen-diamin, Derivv. (Gucci) 1015.
— — monosulfosäure, Darst. (Erdmann, E. u. H.) 71*. 448*.
— diessigsäure, Reduktionsprodd. (Zanetti) 523.
Phloridzin, Einfl. auf d. Bildg. d. Zuckers in d. Milch (Cornevin) 616.
Phlorose (Schunck u. Marchlewski) 936.
Phoron-pyrrol (Dennstedt) 299.
— säure, Bildg. aus Phoron (Anschütz) 869.
Phosgenit v. Monteponi (Goldschmidt) 96.
Phosphaminsäure (Stokes) 816.
Phosphatdünger (Lindet) 436.
Phosphate animalischen Ursprungs (Gautier, A.) 1083. — Best. d. Kalkes (Hellman) 796. — Digestion mit Ammoniumcitrat (Voorhees, E. B. u. L. A.) 91. — aus Florida (Buisman u. Van Lier) 623. — natürliche (Lupton) 846. — Vork in Nebraska (Fulmer) 855.
Phosphide (Granger) 204.
Phosphor, Best. (Babbitt) 957; in Eisenerzen (Pattinson, J. u. H. S.) 710; (Campbell) 795; im Stahle (Carnot) 502; (Dudley u. Pease) 957. — schnelle Best. in Eisenerzen (Crobaugh) 131. — Bewegung im Mineral-, Pflanzen- u. Tierreich (Maxwell) 842. — Brechungsvermögen (Zecchini) 461. 716. — Dampfspannung d. Lsg. in Schwefelkohlenstoff (Guglielmo) 6. — Einw. auf d. tierischen Organismus (Araki) 62. — mikrochem. Lokalisation in d. Geweben (Lilienfeld u. Monti) 50. 260 — roter (Retgers, J. W.) 1060.
— jodosulfid (Ouvrard) 249.
— säure, Aufnahme durch die Wurzeln d. Pflanzen (Joffre) 841. — im Beryll (Robinson) 67. — Best. (Glücksmann) 663; (Villiers, A. u. Borg, Fr.) 1091; in be-

sischen Schlacken (Jolles) 663; in Düngemitteln (Hess) 583; Fehlerquelle (von Lorenz) 319; im Stahl (Schneider) 365; im Weine (Morgenstern und Pawlinow) 503. — im Boden (Dehérain) 116. — elektr. Leitfähigkeit (Berthelot, D.) 294. — lösliche, Best. (Märcker) 501. — Verh. im Hochofenprozefs (Kjellberg) 181.
Phosphor-säure-anhydrid, Darst. (Shenstone u. Beck) 1005.
— — düngung auf Zuckerrüben (Maerker) 117.
— vergiftung d. Menschen (v. Jaksch) 489.
— säuren, Brechungsvermögen (Zecchini) 596.
Photobacterium javanense (Eijkman) 104.
Photosantonsäure, Derivv. (Cannizzaro u. Gucci) 1023.
Phtalaldehydsäure (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
Phtalamid (Müller) 941.
Phtalazin, Derivv. (Gabriel und Neumann) 832.
Phtalazon (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
— silber (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
Phtalcyanessigäther (Müller) 941.
Phtaldesylsäurehydrazon (Gabriel u. Neumann) 833.
Phtalimid (Müller) 941.
Phtalsäure, Verbb. mit Phenolen (Meyer)
— cholesterylester, Krystallform (Fock) 928.
— cumenoläther (Meyer) 523.
— kresoläther (Meyer) 523.
Phtalsäuren, hydrierte, Krystallographie (Villiger) 973.
Phtalidderivate, Umlagerung (Gabriel und Neumann) 936.
Phtalylchlorid, Einw. auf Trinitranilin (Rouffaer) 523.
Piazin, Abkömmlinge (Menius) 526.
Pikrinsäure, Darst. (Köhler) 999*.
— vergiftung (Karplus) 488.
Pilocarpin, Einfl. auf d. Bildg. d. Zuckers in d. Milch (Cornevin) 616.
— salz, Reaktion mit Calomel (Lenz) 586.
Pimelinsäure (Baeyer) 518.
Pimentöl, Reaktionen (Stern) 711.
Pipecolincarbonsäure (Auerbach) 99.
— platin (Ladenburg) 538.
Piperazin (Marckwald und Ellinger) 386; (Majert u. Schmidt) 656; (Gane, E. H.) 1077; (Roe, G.) 1077. — Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 408*. 1028*.
Piperidin, Einw. auf die Haloidsalze des Quecksilbers (Varet, R.) 35.
Piperin, Unters. (Pfister) 237.
Pix Pini solubilis (Hirschsohn) 750.
Plagiocitrit (Schulze) 401.
Platin, primäre Lagerstätte im Ural (Inostranzeff; Daubrée) 623.
— ammoniakverbindungen (Petersen) 148.
— chlorür, Darst. (Shenstone u. Beck) 717.
Platopyrazolverbindungen (Balbiano) 935.
Plattenkulturen, Anlegung (Drossbach) 104.
Plumbate, Darst. (Nef) 1029*.
Pökelprozefs (Nothwang) 621.
Polarisationsapparate, Behandlung (Frič, J.) 72°.
Politur mit Mastix (Stockmeier) 1099.
Pollen, Farbstoff (Bertrand u. Poirault) 50.
Polygalasäure (Kobert) 33.
Polygonum Bistorta (v. Stein) 174.
Polykresotid (Anschütz) 154.
Polyricinsäuren (Juillard) 186.
Polysalicylide (Anschütz) 154.
Populin (Pharmakowski) 549.
Porphyrit (Termier, P.) 1088.
Porphyrodextrin (Röhmann) 350.
Portlandzement (Knights) 997*.
Porzellan, Behandlung (Slater und Royle) 191*.
Potentialdifferenzen (Exner) 377.
Potentiale, thermodynamische (Natanson) 295.
Poudrette, Analyse (Weibull) 131.
Präzisionsthermoregulator (Porges) 764.
Praseodidymoxyd (Nordenskiöld) 389.
Prehnit (Brauns) 1041.
Prefshefenfabrikation (Reichenhaller, K. u. Stiasny, F.) [1100].
Prefsmost (Kulisch) 755.
Primulinazofarbstoffe (Farbenfabriken vormals Bayer & Co.) 1101*.
Probiermethoden, schnelle (Aller) 858.
Propan (Orndorff u. Young) 1008. — Explosionstemperatur (Meyer) 714.
Propenylverbindungen, isomere (Stohmann u. Langbein) 248.
Propionaldoxim (Dunstan u. Dymond) 932.
Propionitril (Michaelis, A. u. Siebert, H.) 1067.
Propionyl-cyanid (Brunner, K.) 1064.
— malonsäureäther (Michael) 13.
Propyl-alkohol, Einw. von HF (Meslans) 206; auf Pyrrol (Dennstedt) 299.
— amidophenol (Cazeneuve) 255. 473. — aus Campher (Cazeneuve) 22.
— amine, Chlorderivv. (Berg) 604.
— dimethylbernsteinsäure, Krystallform (Doss) 79.
— isocymylketoxim (Claus) 209.
— isopropyltoluol (Claus) 209.
— nitrophenol (Cazeneuve) 473.
— propylidenamin (Berg) 506.
— pyrrole (Dennstedt) 299.
— thionaminsäure (Michaelis u. Storbeck) 980.
— xylylcarbinol (Claus) 208.
— xylylketon (Claus) 208.
— xylylketoxim (Claus) 208.
Propylen-diamin, Derivvate (Trapesonzjanz) 91.
— dinaphtyldiamin (Trapesonzjanz) 92.
— diphenylharnstoff (Trapesonzjanz) 91.
— ditolyl-diamin (Trapesonzjanz) 91.
— — harnstoff (Trapesonzjanz) 92.

Propylidenessigsäure (Viefhaus) 930.
Protagon (Kossel u. Freytag) 57.
Protoïde (White) 944.
Proteïnsubstanzen, krystallisierte vegetabilische (Osborne) 354. — d. Leinsamens (Osborne) 353.
Proteosomen (Löw u. Bokorny) 215.
— bildung (Bokorny) 612.
Protoalbumose (Kühne) 313.
Protopin (Schmidt) 785; (König u. Tietz; König) 984.
Prunus Padus, Cyanwasserstoffgehalt der Blattknospen (Tuma, Ed. u. Em.) 260.
Pseudo-butylendiamin, Derivv. (Trapesonzjanz) 91.
— harnsäure (Matignon) 694.
— hyoscyamin (Merck) 351.
— inulin (Tanret) 690.
— pelletierin (Ciamician u. Silber) 537.
— stearylalkohol (Sundwik, E. E.) 10.
Ptomaine bei d. Fäulnis v. Pferdefleisch u. Pankreas (Garcia) 836. — aus Harnen (Griffiths, A. B.) 159. — Nachw. (van Gelder) 160. — Vork. bei Cholera (Roos) 910.
Pulegon (Semmler) 297.
Pulver, rauchloses (Istrati) 335.
Puritas (Jolles) 166.
Pyogenin (Kossel u. Freytag) 58.
Pyosin (Kossel u. Freytag) 58.
Pyrazin (Wolff) 825.
— carbonsäuren (Wolff) 825.
Pyrazol (Buchner) 724. — Platinverbb. (Balbiano) 254. — Derivv. (Buchner u. Fritsch) 728; (Knorr und Duden) 386; neue (Marchetti) 207; Synthese (Curtius) 698; aus Benzoylacetessigester u. Benzalacetessigester (Knorr u. Duden) 419; aus ungesättigten Säuren u. Hydrazinen (Duden) 419; Synthesen mittels Diazoessigester (Buchner) 723.
— dicarbonsäure, Synthese (Buchner und Papendieck) 727.
— — ester (Buchner u. Papendieck) 726.
— monocarbonsäure (Buchner u. Fritsch) 728.
— reihe, Säuren (Balbiano u. Severini) 601.
— tricarbonsäure, Synthese (Buchner und Fritsch) 728.
— — ester (Buchner) 725.
— verbindungen (Severini) 1009.
Pyrazolin-dicarbonsäure, Synthese (Buchner u. Papendieck) 726.
— reaktion (Knorr) 386.
— tricarbonsäure, Synthese (Buchner und Witter) 727.
— — dimethylestermonamid (Buchner u. Witter) 727.
— — ester (Buchner) 725.
— — triamid (Buchner u. Witter) 727.
Pyrazolon (v. Rothenburg, R.) 87. 641. 881.
— carbonylbenzalhydrazin (v. Rothenburg) 641.
Pyrazolone (Michael) 14.
Pyrazolderivate, Synthese (Curtius) 698.
Pyridazolon (v. Rothenburg) 652.
Pyridin (v. Buchka [1053]. — Einw. von Alkalien auf Jodalkylate dess. (Decker) 393. — Jodquecksilberverbb. (Prescott) 350. — Verbindung von Anderson (Balbiano) 254.
Pyrimidophosphorsäure (Stokes) 818.
Pyritabbrände (Blattner u. Kestner) 867.
Pyritrückstände (Blattner u. Kestner) 867.
Pyro-amarsäure (Klingemann) 1020.
— graphitoxyde (Luzi) 853.
— phyllit, künstl. Darst. (v. Chrustschoff) 123.
Pyroxengruppe (Schmidt) 123.
Pyrrol, Einw. des Propylalkohols (Demstedt) 299.

Quantivalenz (Glücksmann) [1025].
Quarz (Kunz) 901. — Aggregierung (Michel-Lévy und Munier-Chalmas) 225. — als Isolaton (Boys) 901). — nach Orthoklas (v. Saadberger) 1043.
— porphyre v. Groſs-Umstadt (Vogel) 278.
Quarzit (Melzi) 277.
Quecksilber, Best. in verdünnten Sublimatlsgg. (Vignon) 798. — Lagerstätten an d. pacifischen Seite (Becker, G. F.) 68. — Reaktion mit Chlor (Shenstone und Beck) 717. — Verbrennen (Rosenfeld) 923.
— chlorojodid, haltbare Lsg. (Welmans) 960.
— luftpumpe (Santel) 917. — selbstthätige (Raps) 449; (Kossel u. Raps) 913.
— luftpumpen, neue (Guglielmo, G.) 1.
— phenole (Desesquelle) 156.
Quercetin (Herzig) 653. 654.
Quercitrin, Formel (Herzig und v. Smoluchowski) 654.
Quillajasäure (Kobert) 33.

Rapskuchen, Beurteilung nach ihrem Senfölgehalt (Schlicht, A.) 120.
Ratanhin (Hiller-Bombien) 37.
Reagens, Nefsler's, Bereitung (Egeling) 135.
Reaktion, Schäffer'sche (van Deventer) 780.
Reaktionen d. Acetessigesters (Freer) 690. — Beteiligung eines Lösungsmittels (Nernst) 812. — Griefs-Sandmeyer'sche (Armstrong u. Wynne) 258. — Schnelligkeit (Omeliansky) 972. — Schürmann (Smith) 208.
Reaktionspunkt (Prud'homme) 248.
Reduktionsprozesse, elektrolytische (Elbs) 517.
Refraktion (Gladstone) 555; (Perrot) 556.
Regulator für Destillationen unter vermindertem Drucke (Garzino) 681.
Reh (Hilgard) 437.
Resinotannol (Lüdy) 752.

Resorcin, Ketochloride (Zincke) 773; (Zincke u. Fuchs) 775.
— disazotolunitrat (Niementowski) 425.
Retorten aus Kupfer (Ebert) 409.
Rhamnosephenylhydrazon (Jacobi) 18.
Rhizoma filicis maris, wirksame Bestandteile (Kobert) 269.
Rhodamine, tetraalkylierte (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 1054*.
Rhodaminfarbstoffe (Leonhardt & Co.) 448*.
Rhodan-aceton (Hantzsch) 85; (Tscherniac) 297.
— acetonoxim (Hantzsch) 85.
— acetonphenon (Hantzsch) 85.
— verbindungen, Nachw. (Jumeau) 578.
Rhodium-ammoniakverbindungen (Petersen) 148.
— basen, Konst. (Jörgensen) 340.
Rhodochrom v. Tampadel (Kosmann) 126.
Rhyolith (Williams) 127.
Ricin-säure (Juillard) 186.
— schwefelsäuren (Juillard) 187.
Riechstoffe, Bildg. in d. Blumen (Mesnard, E.) 54.
Rieselfelder v. Berlin (Grandke, H.) 114.
Rindergalle, Säuren (Lassar-Cohn) 614. 789.
Ringsysteme, fünfgliederige, Konst. (Bamberger) 778.
Rodinol (Reformatsky u. Markownikoff) 986.
Röstgase in Idria (Janda) 182.
Roggen-körner, blaugefärbte Zellen in der Kleberschicht (Krause) 50.
— mehl, Unterscheidungen vom Weizenmehl (Waage) 142.
Roheisen (v. John und v. Fullon) 753. — Best. des Si (Rubricius) 441. — Zus. (Kjellberg) 181. 671.
Rohpetroleum, Raffinieren (The Kerosene Comp. u. The Tank Storage & Carriage Comp.) 336*. — ungarisches (Kosmann) 227.
Rohrzucker, Einw. von Hefe (O'Sullivan) 540. — Gärung (Béchamp) 220. — Nichtinversion (Béchamp) 471. — Wrkg. des Eisenoxydes und Eisenoxydhydrates (Schachtrupp u. Spunt) 691.
Rohzucker, Best. d. W. (Herzfeld) 666.
Rosanilingruppe, Farbstoffe (Rosenstiehl) 564.
Rosanilinreihe, Farbstoffe (Farbenfabriken vorm. Beyer & Co.) 1080. — Sulfoss., Farbstoffe (Farbenfabriken vorm. Beyer & Co.) 1080.
Rose de naphtalin (Mühlhäuser) 965.
Rosenindustrie in Bulgarien (Christoff) [1053].
Rosenöl (Poleck) 395. — bulgarisches (Reformatsky u. Markownikoff) 985.
Roseol (Reformatsky und Markownikoff) 985.
Rosindonsulfosäure (Kalle & Co.) 1054*.
Rosinduline (Fischer u. Hepp) 476.
Rosolsäure als Indikator (Lachaux) 667.
Rotationsvermögen d. Fll. (Colson) 593. — Einw. d. Temperatur (Aignan) 919.
Rotöl (Juillard) 186.
Rotzbacillen, chem. Zus. (Kresling) 743.
Rubidium, Best. durch das Spektroskop (Gooch u. Phinney) 132.
— chloraurate (Wells u. Wheeler; Penfield) 342.
— jodid, Darst. (Erdmann, E. u. H.) 997*.
Rubin (Kunz) 900.
Rüben-kulturen zu Grignon (Dehérain u. Paturel) 72*.
— nematoden (Hollrung) 437; (Vanha, J. J.) 1083.
Rührapparat (Ford) 1.
Ruthenium, physikalische Eigenschaften (Joly) 634.
— sesquichlorid, ammoniakalische Derivv. (Joly) 252.
Ruthenrot, Anw. in der Pflanzenanatomie (Mangin) 788.
Rutil, Darst. (Michael) 226.

Saccharifikationsvermögen d. Organe für Pepton (Lépine u. Metroz) 746.
Saccharin (Fahlberg, List u. Co.) [1027].
Saccharomyces (Hansen) 481. — apiculatus (Will) 547. — ellipsoïdeus (Hansen) 756; Einw. d. Lichtes (Tolomei, G.) 102. — exiguus (Hansen) 757. — Kefir (Beyerinck) 619. — Pastorianus (Hansen) 756.
Sämereien, Best. d. Sandes (Cugini) 670.
Säure, stickstoffhaltige (Klingemann) 1035.
— hydrazide, Oxydation durch Fehling'sche Lsg. (Strache u. Iritzer) 524.
— aliphatische, Substitution (Meyer, V.) 80. — Affinitätsgröfse (Lellmann, E. und Schliemann, J.) 1059. — fette, Abbau zu kohlenstoffärmeren Alkoholen (Simonini) 636. — komplexe (Friedheim) 467; (Kehrmann) 469; anorganische (Friedheim; Kehrmann) 927. — Molekularvolum (Traube) 455. — organ., Elektrolyse metaleptischer Derivv. (Bunge) 970; organ., gasvolumetrische Best. (Kux) 800. — ungesättigte, Umlagerungen (Fittig) 412. — zweibasische, elektrolytische Synthese (Brown u. Walker) 928.
Safran, Bestäubung (Hanausek) 398. — Unters. (Pfister) 237.
— surrogat, giftiges (Wibel) 237.
Salicylid, Bildg. (Anschütz) 153. 303. — Molekulargröfse (Anschütz u. Schröder) 154.
— chloroform (Anschütz) 154.
Salicylide (Anschütz) 154.
Salicylsäure, Best. bei Ggw. v. Phenolen (Fajans) 444. — reine, Darst. (Hofmann, P. W.) 71*.
— sulfonsäure (Neifse) 174.
Salpeter, Best. d. N (Devarda) 232; (Stoklasa) 857.

Salpeter-gemische, Bestimm. d. Gesamt-N (Schmitt) 583.
— säure, Best. (Märcker) 501; (Schmitt) 582; mit Cinchonaminsalzen (Gammarelli, P.) 130; des N (Stoklasa) 857; im Trink- u. Brauwasser (Ulsch, K.) 131. — Einw. auf organ. Substanzen (Angeli) 27. — Fabrikation (Vogt) 806*; (Guttmann) 904. — Hydrate (Pickering) 196. 716. — Kondensation (Guttmann) 543. — magnetische Drehung (Perkin) 5. 506. — Reduktion durch Kupfer (Freer und Higley) 719. — Ursprung d. verschiedenen Farben (Marchlewski, L.) 9.
— stickstoff, Best. (Böttcher) 129.
Salpetrige Säure, Einw. auf organ. Substanzen (Angeli) 27. — Ester (Bewad) 384.
Salz, Vorkommen in Südpersien (Winklehner, H.) 67. — als Wärmeersatz (Ochsenius) 224.
Salze, Dissociation in ihre Ionen durch Krystallwasser (Linebarger) 379. — Gewinnung aus Soolen (Williams) 807*. — als Würzen (Dybowski u. Demoussy) 615.
Salz-masse d. Schwarzen Meeres (Kolotow) 405.
— säure, Best. d. Mageninhaltes (Martins) 856. — siehe Chlorwasserstoff.
— soolen, Analysen (Wiernik, J. u. S.) 441.
Samarium (Lecoq de Boisbaudran) 771. 817.
— oxyd (Nordenskiöld) 339.
Sand, Best. in Sämereien (Cugini) 670. — Färben (Möhlau, R.) 1097.
Sanguinaria canadensis, Alkaloide (König u. Tietz) 983.
Sanguinarin (Schmidt) 785; (König u. Tietz) 786.
Santalum Praesii (Berkenheim) 986.
Santogendilakton (Klein) 40. 1025.
Santogenen (Klein) 40.
Santonin (Klein) 39. 101. 259. 1025. — Derivv. (Cannizzaro) 890; fumaroide u. maleïnoide Struktur (Grassi-Cristaldi) 40. 788. — neue Rkk. (Schermer) 588.
— oxim (Klein) 657.
— — säuren (Klein) 657.
— säure (Klein) 39.
Santonon (Klein) 1025.
— säuren, Oxydationsprodukte (Grassi-Cristaldi) 42.
Santonone, Einw. von Chlorwasserstoff (Grassi-Cristaldi) 788.
Sapocarbol (Engler u. Dieckhoff) 171.
Saponin (Kobert) 32. 156.
— artige Stoffe, Vork. im Pflanzenreiche (Waage, Th.) 100.
— pflanzen (Greshoff) 215; (Waage) 654.
— substanz, Sitz in der Kornradesamen (Hanausek, T. F.) 101.
Saporubin (Kobert) 33.
Sapotoxin (Kobert) 33.
Sapphir (Kunz) 900.
Saprol (Keiler) 890.
Sauerstoff, Absorption durch Pyrogallussäure (Johnstone, A.) 8. — Austausch gegen Kohlens. zwischen Pflanzen und Atmosphäre (Schlösing fils) 54. — Best. im Blei (Lunge u. Schmid) 367; in Eisensorten (Gladky) 440; im W. (Gill) 662. — Dichte (Rayleigh) 1058. — Ersatz durch Schwefel (Earp) 1007. — flüssiger (Dewar) 1004; optische Eigenschaften (Olszewski u. Witkowski) 595. — Gewinnung aus der Luft (Brins Oxygen Company u. Murray) 191*. — Löslichkeit im W. (Gill) 662. — Molekularrefraktion (Gladstone) 555. — übersättigte Lsg. (Seyler) 557. — Verb. mit Wasserstoff (Warren) 1005.
Saugapparat, kontinuierlich wirkender (Reatz) 553.
Scammonin (Nicolai) 33; (Kromer) 310.
Scammonol (Nicolai) 34. 311.
— säure (Nicolai) 34; (Kromer) 311.
Scammonsäure (Nicolai) 33; (Kromer) 311.
Scandiumoxyd (Nordenskiöld) 339.
Schafmilch (Besana) 621.
Scheele, Carl Wilhelm (v. Meyer) 241.
Scheibenäpfel (Wibel) 238.
Schellack, Wachs (Gascard) 844.
Schierlingsöl (Trapp) 1025.
Schiefsbaumwolle (Weber) 758. — Best. d. N (v. Keussler) 318.
Schiefspulver, Darst. (André u. Curtis) 805*.
Schimmeln d. Brotes (Hebebrand) 223.
Schlacken, krystallisierte, v. Raibl (Heberdey) 124.
Schlagwetter, plötzliche Entwicklung (Ichon u. Lombard) 808*.
Schlamm des Valle del Gallo (Agrestini) 70.
Schmelzpunkt, Best. (Potilitzin) 379. — d. Lösungsmittel (Etard) 74.
Schmelzpunkte v. Verbb. ähnlicher Konst. (Kipping) 971.
Schmiedeeisen, Qualität (Gladky) 544.
Schmier-materialien für Lokomotiven und Eisenbahnwagen (Runge) 239.
— seifen (Eichbaum) 190; (Salzmann) 901.
Schnitzeltrocknung (Müller u. Ohlmer) 754.
Schüttel-apparat (Gebek u. Stutzer) 762. — für Laboratorien (Spiegelberg, L.) 145. — vorrichtung (Keller) 554.
Schwarz, echt, mit Alizarin auf Seide (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning) 1103*.
Schwefel, Best. (Mackenzie) 956; im Eisen (Schindler) 319; in fl., organ. Substanzen (Höland) 441; in Kohle u. Koks (Handy) 630; in organ. Substanzen (Brügelmann) 581; in Sulfiden (Marchlewski) 315. — Dampfspannung d. Lsg. in Schwefelkohlenstoff (Guglielmo) 6. — Löslichkeit in Jodmethylen (Retgers) 924. — mikrochem. Nachw. (Emich) 794. — Nachw. (Aller) 858. — als Rohmaterial für die

Schwefelsäurefabrikation (Stahl) 178. — Rolle in d. Pflanzen (Berthelot u. André) 486. — Verh. gegen Kohle (Mixter, W. G.) 1061. — Wiedergewinnung beim Sodaprozeſs (Kynaston, J. W.) 1095.
Schwefel-antimon, fünffach (Wilm) 510.
— kies, Bildg. (Svalander u. Laudin) 993. — als Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation (Stahl) 178.
— kohlenstoff, Reinigung (Stark) 719.
— krystalle in einem zersetzten Eisenkies (Friedel) 224.
— säure, Amid u. Imid (Traube) 825. — Einw. auf Blei (Lunge u. Schmidt) 177. — gasvolumetrische u. maſsanalytische Best. (Marchlewski) 316. — gebundene, maſsanalytische Best. (Soltsien) 581. — Gefrierpunkt (Thilo, J.) 8. — Handelswert (Morrison) 543. — Konzentration (Schofield) 996*. — magnetische Drehung (Perkin) 5. 506. — maſsanalytische Best. (K.) 581. — Transport in fester Verb. (Brindley) 630*.
— — anhydrid, Transportgefäſse (Hensgen) 813.
— — lösungen, Brechungsindizes u. magnetische Drehungen (Pickering, S. U.) 4. 506.
— wasser des Valle del Gallo (Agrestini) 70.
— — stoff, Vork. im Magen (Boas) 433.
— — — apparat (Löndahl, H.) 2; (Ostwald) 683; (Trey) 684.
— — — niederschlag, Analyse (Antony u. Niccoli) 320.
— zink, phosphoreszierendes (Henry) 1029*.
Schweflige Säure, Best. im Weine (Ripper) 280; (Kleiber) 581.
Schwefligsäurephenylalizarinester (Georgescu) 302.
— anthrapurpurinester (Georgescu) 302.
Schweine, Fütterung mit Reisfuttermehl (Winberg, H.) 72°.
— fett (Späth) 707.
— schmalz, reduzierende Wrkg. auf Silbernitrat (Mariani) 370.
Schweiſs, menschlicher, Zus. (Harnack) 429.
Sclerotinia tuberosa (Bourquelot) 611.
Sebacinsäure, Prodd. (Brown u. Walker) 929.
Seeburger Käse (Stift) 168.
Seesalz v. Rufsland, v. Fochis u. v. Italien (Istrati) 404.
Seewasser, Lsg. v. Luft (Richardson) 634.
Seide, Bleichen (Pentecost, S. J.) 1099.
Seife, Best. v. W. u. freiem Fett (Wilson) 670. — Färbung 1099. — quillajahaltige (Bloch) 631*.
Seifenspiritus (Vulpius, G.) 1099.
Sekrete, Unters. (Winkler u. Fischer) 370.
Sektion Königsbrück u. Radeberg (Weber) 1043. — Pulsnitz und Radeberg (Hermann) 1043.
Selen, Löslichkeit in Jodmethylen (Retgers) 924.
Selendioxyd, Einw. v. PH_3 (Cameron, Ch. A.) 9.
Semithiocarbazide, disubstituierte (Dixon) 97.
Senegin (Kobert) 33.
Senföle, Einw. auf aromatische KW-stoffe (Friedmann und Gattermann) 96; auf Phenoläther (Tust u. Gattermann) 96.
Serpentin v. Borzanasca (Montemartini) 276.
Sicherheitsbrenner (Altmann) 289.
Siede-apparat, Beckmann'scher (Roloff) 456.
— methode, Beckmann's (Sakurai) 76.
— punkte v. Fll. bei gleichem Drucke (Young, S.) 147.
Silber, Best. in Sb u. Bi (Smith, E. A.) 1096. — Doppelhalogenverbb. mit Alkalimetallen (Wells u. Wheeler; Penfield) 342. — Fällung aus kupferhaltigen Laugen (Stahl) 183. — kolloidales, Verh. gg. d. elektrischen Strom (Barus u. Schneider) 513; (Oberbeck) 1007. — Notizen (Lea) 203. — reines, Einw. v. KOH u. NaOH (Dittmar u. Prentice) 876.
— alaun (Kirchmann) 877.
— chloracetat, Zers. (Kastle) 295.
— chlorid (Lea) 203.
— erzvorkommen auf d. Insel Milos (Gobantz) 954.
— farben, Fabrikation (Cutler) 191*.
— gegenstände, Schwärzung (Cohen und Hefford) 719.
— nitrat, Einw. v. AsH_3, SbH_3 u. PH_3 (Vitali) 466. 634.
— oxyd, Best. u. Entwässerung (Lea) 342.
— oxydul, schwefelsaures (Lea) 342.
Silicium, Best. im Roheisen (Rubricius) 441. — Emissionsspektrum u. Nachw. (Eder u. Valenta) 765. — eigentümliche Bildg. (Warren) 771.
— roheisen, Analyse (Hogg) 443.
Silikate, Best. d. Alkalien (Low) 664.
Soapstone (Williams) 127.
Soda, elektrolytische Darst. (Cross und Bevan) 406. — natürliche (Lunge) 400.
— fabrikation, Wiedergewinnung des S (Kynaston, J. W.) 1095. — siehe Ammoniaksoda.
Sodalithsyenit (Lindgren, W. u. Melville, W. H.) 1087.
Solutol (Engler u. Dieckhoff) 171.
Solveol (Hiller, A.) 106; (Engler u. Dieckhoff) 171.
Sorghum vulgare (Pasqualini und Sintoni) 849.
Sozal (Schärges) 575.
Sozojodolpräparate, Desinfektionswert (Spirig) 360.
Spaltpilze, Gärung erregende, im Trinkw. (Schardinger) 218.
Sparteïn (Ahrens) 312.
Speichel, Einfl. v. CO_2 (Schierbeck) 745.
Speise, krystallisierte (Hampe) 402.
Speisesalz (Dybowski u. Demoussy) 615.

Spektra leichtflüchtiger Metalle (Hartley) 279. 580.
Spektrum d. Ammoniakoxygenflamme (Eder) 242. — d. metallischen Calciums (Eder u. Valenta) 242.
Spermin (Pöhl) 791.
Spinell (Kunz) 900.
Spirillen, zwei neue Arten, im W. (Bujwid) 542.
Spiritus, Gewinnung aus Torf (Mathëus) 546.
— fabrikation (Reicherballer, K. und Stiasny, T.) [1100].
Sprengstoff, rauchschwacher (Moschek und Brunner) 631*.
Sprosse, gebrühte, Transpiration (Böhm) 612.
Sputum, tuberkulöses, nach Kreosotgebrauch (Albu u. Weyl) 360.
Staatslaboratorium in Hamburg (Wibel) 237.
Stachhydrin (v. Planta und Schulze) 933.
Stärke, Auflsg. in d. Pflanzen (Prunet, A.) 53. — Best. nach Baudry (Deltour) 590. Fabrikation (Brössler) 674. — Gärung (Béchamp) 220. — Verzuckerung durch Blutserum (Röhmann) 350.
— fermente (Calmette) 48.
Stahl, Best. d. Cr (Giorgis) 442; (Clark, J.) 1091; des P (Carnot) 502; (Dudley und Peasse) 957. — Darst. (Hutschinson) 808*. — Entschweflung (Santier) 544. — Fabrikation (Twynam u. Colley) 807*; (Clark) 996*; nach Thomas (Tordeur) 544. — Reinigung (Saniter) 631*; (Sentinella) 997*. — Überziehen mit Blei (Thomas) 808*. — Unters. (Parry u. Morgan) 184. 1046; (Schneider) 365.
Stallmist, Gärungserscheinungen (Schlösing, Th. père et fils) 114.
Stannat (Headdon, W. P.) 1084.
Stannin (Headdon, W. P.) 1084.
Stafsfurter Salzlager, Mineralien (Kosmann) 624.
Statuenmarmor von Rutland (de Bell) 403.
Steingut, Behandlung (Slater und Royle) 191*.
Steinkohlen, Ursache d. schwarzen Farbe (Luzi) 853.
— teeröle, Behandlung (Graf u. Co.) 192*.
Stereochemie (Paternò) 247; (Friedel) 557; (Colson) 920. — d. Stickstoffes (Claus) 242.
Stereochemische Bezeichnung (Friedel) 207.
Sterigmatocystis nigra (Bourquelot) 612.
Stickoxyd, Darst. (van Deventer) 780.
Stickoxydul, Bildung (Smith) 194. 509. — Molekularrefraktion (Gladstone) 555. — Siedepunkt (Ramsay u. Shields) 924. — Struktur (Armstrong) 809.
Stickstoff, Ausscheidung beim Menschen (Peiser) 438. — Best. (Böttcher) 129; (Stock) 794. 795; im Chilisalpeter (Märcker) 501; im Harn (Petit u. Monfet) 856; in Kalinatronsalpeter und in Salpeters. (Stoklasa) 857; nach Kjeldahl (Böttcher) 130; in d. Nitrocellulose (v. Koussler) 318; in Salpeter und Salpetergemischen (Schmitt) 582. — direkte Best. im Salpeter (Devarda) 232. — Bindung durch Kresse (Bréal) 990. — Dichte (Rayleigh) 1058; freier, Fixierung durch die Pflanzen (Schlösing fils u. Laurent) 52; durch den Ackerboden (Pichard) 117; durch d. Leguminosen (Kossowitsch) 613. — in organ. Verbb. (Klingemann) 1045. — reiner, Darst. (Threlfall) 292. — Spektrochemie (Brühl) 1004. — Stereochemie (Claus) 242. — Verh. gegen Kohle (Mixter, W. G.) 1061.
Stickstoff-benzylbenzaldoxim, Einw. von Phenylisocyanat (Beckmann u. Fellrath) 211.
— frage (Petermann) 988.
— halogenverbb., Derivv. (Lengfeld und Stieglitz) 824.
— reiche Verbb. (Förster) 606.
— sammelnde Pflanzen (Wilfarth) 990.
— umsatz (Jawein) 488. — Einfluſs des Lichtes (Graffenberger) 58. — bei Lebercirrhose (Weintraud) 264.
— wasserstoffsäure (Nöltung und Michel) 389. — Bildung (Nölting, Grandmougin u. Michel) 86.
Stilben, Bildungsweise (Klages u. Knövenagel) 699.
Stilbene (Elbs) 390.
Stilbit (Ehrenfeld) 851.
Stoffwechsel, Einfluſs d. Unterbindung d. Gallenganges (Krawkow) 262. — Schwefelhaltige Verbb. (Smith) 430. — d. Hundes (Adrian) 793.
Streptokokken (Pasquale) 658.
Strommessung (Öttel) 505.
Strontian, Krystalle (Moissan) 199. — Trennung vom Kalk (Fresenius) 796.
— rückstände, Aufarbeitung (Hönig) 672.
Strontium, Trennung vom Barium (Browning) 133; vom Calcium (Browning) 133.
— carbonat, Darst. (Brock und Marsh) 630*.
— fluorid (Poulenc, C.) 1062.
— zinkat (Bertrand) 203.
Struktur, Aufklärung (Armstrong) 809.
Strychnin (Beckurts) 37. — Oxydation (Tafel) 610. — Verhalten im Organismus (Ipsen, C.) 161.
Styracin (Lüdy) 751.
Styrax Benzoïn, Rinde (Lüdy) 752.
Sublimat, Einw. der Baumwolle (Vignon) 844.
— lösung, absorbierende Wrkg. d. Baumwolle (Vignon) 708.
Suberin (van Wisselingh) 87.
Succinimidbromid (Lengfeld und Stieglitz) 825.
Succinodicyanessigäther (Müller) 84.

Succinylphenylhydrazid (Michaelis u. Hermäns) 830.
Sümpfe, Austrocknung in Rufsland (Venukoff) 272.
Süfsweine, Unters. u. Beurteilung (Fischer) 906.
Sulfate am Bauersberge (Schulze) 401.
Sulfidschwefel, Best. (Marchlewski) 315.
Sulfinsäureester (Otto und Rössing) 562; (Otto und Zuschlag) 695.
Sulfit, Einw. von Jod auf ein Gemisch mit Thiosulfat (Colefax) 193.
Sulfo-camphylsäure (Königs und Hörlin) 943.
— cyanacetamid (Miolati) 640.
— cyanide, Reaktionen mit Ferrisalzen (Gladstone) 251.
— harnstoff (Matignon) 345.
— harnstoffe (Matignon) 694.
— hydantoin (Matignon) 694.
— propionsäure (Lovén) 515.
— säuren, aromatische, Jodide (Otto und Tröger) 518. — Darst. aus Harzölen (Gewerkschaft Messel) 912*. — v. Farbstoffen d. Rosanilinreihe (Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co.) 1080*.
Sulfonal (Helbing und Passmore) 709. — physiologisches Verh. (Baumann) 264. — Wrkg. (Kast) 265.
Sulphur Island, Petrographie (Petersen) 494.
Sultonsulfosäurefarbstoffe d. Malachitgrünreihe (Erdmann, E. und H.) 287*.
Sumatrabenzoë (Lüdy) 751; (Schmidt) 752.
Sundtit (Brögger) 953.
Superphosphat, Fabrikation (Lindet) 436.
Superphosphate, Extraktion (Keller) 554.
Surinamin (Hiller-Bombien) 87.
Synthese, chem., allgemeine Methode (Pictet, R.) 6. 458. 971.
Syringin (Kobert) 33.
Syzygium (Hildebrandt) 358.
Szekso (Hilgard) 437.

Tabak, Düngungsverss. (de Mendoza) 632*. — Gärung (Dávalos) 840.
Tabakspflanze (Behrens, J.) 51.
Tabaksrauch (Gautier, A.) 159.
Tafelleim, Ursache der Luftblasen (Bergmann) 760.
Talk v. Canaan, Connecticut (Hobbs) 991.
Tanaceten (Semmler) 98.
Tanacet-ketoncarbonsäure (Semmler) 98.
— ketoximcarbonsäure (Semmler) 98.
Tanacetogen-dicarbonsäure (Semmler) 98.
— säure (Semmler) 98.
Tanaceton (Semmler) 97.
Tanacetophoron (Semmler) 98.
Tanacetoxim (Semmler) 97. — Umwandlung in Cymidin (Semmler) 96.
Tanacetyl-alkohol (Semmler) 97.
— amin (Semmler) 97.
Tanninindigo (Cazeneuve) 1050.
Tartarus stibiatus, Übergang in die Milch (Baum) 162.
Taschenbuch für d. Soda-, Pottasche- und Ammoniakfabrikation (Lunge) [1027].
Tautomerie (Michael) 12.
Teer d. Zitterpalme (Pharmakowski) 549.
— farbstoffe, Unters. (Green) 586.
— ölseifenlösungen (Engler und Dieckhoff) 171.
Teigwaren, künstlich gefärbte (Könyöki) 896.
Tellur, Darst. (Stolba) 753. — Doppelhaloide mit Kalium, Rubidium u. Cäsium (Wheeler) 817.
Terbiumoxyd (Nordenskiöld) 339.
Terpen aus russischem Terpentinöl Stschukareff) 533.
— alkohole, Darst. (Bertram) 1000*.
— reihe, Ortsbest. (Baeyer) 942.
Terpene (Brühl) 608; (Wallach u. Kerckhoff) 1020. — Aldehyd (Etard) 648.
Terpentinöl, amerikanisches (Long) 835. — Einw. v. Essigs. u. Ameisensäure (Bouchardat und Oliviero) 571.
Terpilen, Chlorhydrat (Voiry, R.) 29.
Terpineol, krystallisiertes (Wallach und Kerckhoff) 1020.
Tertiärbutyltoluol (Nölting) 472.
Tetanus-gift (Fermi u. Celli) 160. — Verh. im Körper (Kartulis) 360.
— heilserum (Behring und Knorr) 891.
Tetra-alkyldiamidodiphenylmethane, Sulfosäuren (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.) 1102*.
— bromazoxyphenolnitrodiazobenzolimid (Nölting, Grandmougin und Michel) 86.
— chlorphtalsäure (Zincke und Günther) 475.
— chloroplatopyrazolverbindungen (Balbiano) 254.
— hydro-benzol (Baeyer) 518.
— — carveol (Bayer) 942.
— — furfuran (Demjanow) 515.
— — isochinolin (Ferratini) 310.
— ketone (Abenius und Söderbaum) 304.
— methoxyl-dihydrodiphtalyldiimid (Liebermann und Bistrzycki) 737.
— — diphtalyl (Löwy, R.) 1068.
— methyl-dihydroxyheptamethylen (Kipping) 254.
— — bernsteinsäure, Synthese (Brown u. Walker) 929.
— — piperazin (Wolff) 826.
— — stilben (Elbs) 391.
— methylendiamin, Einw. salpetriger Säure (Demjanow) 515.
— oxydinaphtylmethan (Wolff) 389.
— schwefligsäuretetraphenylgalleïnester (Georgescu) 802.
Tetradymit, Verarbeitung auf Tellur (Stolba) 753.

Tetrazofarbstoffe, primäre, aus Amidonaphtoldisulfos. (Cassella & Co.) 712*.
Tetrazolderivate (Thiele u. Marais) 646.
Tetrazylhydrazin (Thiele und Marais) 647.
Tetrolsäuredijodid (Bruck) 878.
Tetronal, hypnotische Wrkg. (Raimondi u. Mariottini) 489.
Tetrose (Stone) 881.
Thallium, Atomgewicht (Lepierre) 716.
Thallosulfit (Seubert und Elten) 337.
Thee, Best. des Caffeïns (Allen) 214. — chinesischer (Dvorkovitch) 283; Analyse (Dvorkovitch) 371.
Theïn, Identität mit Caffeïn (Dunstan und Shepheard) 395. 537.
Theobromin (Matignon) 694. — quantitative Best. in den Kakaobohnen (Süss) 322.
— quantitative Trennung vom Caffeïn (Brunner und Leins) 802.
Theorie der chem. Wrkg. (Maumené) 461.
Theralith (Kemp, J. F.) 1088.
Thermodynamische Probleme (Van Rijn van Alkemade) 922.
Thermoregulator (Porges) 764; (James) 915. — für Petroleumheizung (Altmann, C.) 78.
Thermosäule mit Akkumulatoren (Elbs) 410.
Thiënylindol (Brunck) 28.
Thilanin, geschmeidiges (Saalfeld) 576.
Thio-carbaminsäureäthylester (Smith) 300.
— diglykolsäure (Anschütz u. Biernaux) 80.
— — anhydrid (Anschütz u. Biernaux) 80.
— diglykoltolylsäure (Anschütz und Biernaux) 80.
— glykolsäure, Verhalten im Stoffwechsel (Smith) 431.
— harnstoff, Konst. (Claus) 527.
— harnstoffe, substituierte, Entschwefelung (Dixon) 517. 692. — Siehe: Sulfoharnstoff.
— sulfat, Einw. v. Jod auf ein Gemisch mit Sulfit (Colefax) 193.
Thionyl-äthylamin (Michaelis u. Storbeck) 979.
— amine (Michaelis) 977. — der aliphatischen Reihe (Michaelis und Storbeck) 979. — d. aromatischen Reihe (Michaelis) 1011.
— bromid (Hartog und Sims) 509.
— chlorid, Einw. auf Säureamide (Michaelis, A. und Siebert, H.) 1067.
— diäthylhydrazon (Michaelis u. Storbeck) 606.
— isobutylamin (Michaelis und Storbeck) 979.
— methylamin (Michaelis und Storbeck) 979.
— normal-amylamin (Michaelis und Storbeck) 979.
— — propylamin (Michaelis und Storbeck) 979.
Thiophendijodid (Goldmann) 660.
Thiosinamin, Wrkg. (v. Hebra) 22.
Thiuret (Blum) 749.
Thomasphosphate, Aufschliefsung (Märker) 502.
Thomasphosphatmehl, Best. d. Kalkgehaltes (Holleman) 796.
— stahl, Fabrikation (Palgen) 544.
Thon, Verhältnis zu Stickstoff (Pichard) 117.
— boden, Kalken (Pearson) 848.
Thonerde, Best. in Mineralphosphaten (Smetham) 710. — industrielle Darst. (Ditte) 753. — Isomorphie mit Chromoxyd (Hillebrand) 925. — Krystalle (Moissan) 199. — Trennung von Eisenoxyd in Phosphaten (Glaser) 134; des Eisens (Borntträger) 798. — Wiedergewinnung (Claus) 191*.
— hydrat, Darst. (Bayer) 406*.
Thran, Druckdestillate (Dieckhoff) 374.
Thrane, Cholesteringehalt (Fahrion) 775.
Thränenflüssigkeit, Zus. (Harnack) 429.
Thuliumoxyd (Nordenskiöld) 339.
Thymacetin (Goldmann) 660. — Darst. (Hoffmann, L. u. E.) 999*.
Tibromacetonitril (Broche) 690.
Tiefbohrung bei Ponticelli (Johnston-Lavis) 277.
Tiercellulose (Winterstein) 602.
Tiglinsäure, Bromadditionsprodd. (Fittig) 149. — Verzeichnis der Litteratur (Talbot) 10.
— dibromür (Wislicenus) 975.
Tinten, siehe: Eisengallustinten.
Titanate (Cormimbœuf) 67.
Titanate, Darst. (Bourgeois) 226.
Titaneisen (v. Sandberger) 1042.
Titansäure, Krystalle (Moissan) 199.
Titanit, Darst. (Michel) 67.
Tolidin, Kondensation mit Formaldehyd (Durand, Huguenin & Co.) 999*. — Polymethylenbasen (Schiff) 783.
Toluchinolin mit Chloral (Bamberger und Berlé) 778. — Additionsprodd. (Clark) 301. — Kondensationsprod. mit Acetessigäther, Krystallform (Fock) 927.
Toluidin, Chlorderivv. (Berg) 604.
— sulfosäure, Konst. (Wynne, W. P.) 98.
Toluidoisobuttersäureester, Krystallform (Doss) 79.
Toluol, Einw. v. Brom (Miller) 87.
— azo-kresetol (Jacobson) 886.
— — naphtalin (Nietzki u. Zehntner) 536.
— — phenetol (Jacobson) 886.
— — phenolbenzyläther (Jacobson) 886.
— hydrazonaphtalin (Nietzki u. Zehntner) 536.
— sulfinsäure-äthyläther (Otto) 603.
— — methyläther (Otto u. Rössing) 362.
— sulfosäure (Remsen u. Dashiell) 781.
Toluyl-cyanid (Söderbaum) 304.
— formoin (Abenius u. Söderbaum) 305.
— formoximacetat (Söderbaum) 304.

Toluyl-säure, Chlorderivate (Claus, A. und Stapelberg, E.) 1065.
— — dihydrobromid (Einhorn u. Tahara) 609.
Tolyl-antipyrin, Derivv. (Ebert, G.) 1077.
— benzimidophenyläther (Hantzsch) 937.
— dimethylpyrazolon (Riedel) 170.
— — salicylat (Riedel) 170.
— fumaramid (Giustiniani) 257.
— glycinester, Krystallform (Doss) 79.
— hypnal (Ebert, G.) 1077.
— jodidchlorid (Willgerodt) 603.
— malaminsäure (Giustiniani) 257.
— malimid (Giustiniani) 257.
— phenyl-benzenylamidin (Beckmann und Fellrath) 212.
— — formazylmethylketon (Bamberger u. Lorenzen) 307.
— — semithiocarbazid (Dixon) 97.
— rosindulin (Fischer u. Hepp) 478; (Kalle & Co.) 1053*. — Sulfoss. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 944*.
— tolylsemithiocarbacid (Dixon) 97.
— sulfonäthylanilid (Otto) 830.
— — anilid (Otto) 830.
— — methylanilid (Otto) 830.
— — oxysulfobenzid (Otto) 831.
Tolypyrin (Riedel) 170; (Thoms) 708; (Guttmann) 844; (Stock) 988.
Tolysal (Riedel) 170. 709; (Hennig) 844.
Tonen (Liesegang) 868.
Tonnenabfuhrsystem in Greifswald (Löffler) 949.
Topas v. Japan (Hahn) 992. — v. Neusüdwales (Hahn) 992.
Torf (Bornträger) 846.
— fasern, Bleichen (Cannot) 192*.
Toxikologische Reaktionen (Hugounenq) 369.
Toxine, therapeutisch verwertete (H.) 176.
Trachyte des Mt. Dore (Lacroix) 494. — d. Siebengebirges (Grofser) 497.
Transparentleder (Pässler) 238.
Transsudate (Bernheim) 490.
Trasse aus dem Brohlthale (Goldberg) 854.
Trauben, Anwesenheit v. Ameisens. (Khoudabachian) 183. — Keltern (Kulisch) 755.
— most, Gärung mit verschiedenen Hefearten (Mach u. Portele) 218. — Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen (Mach u. Portele) 219. — Rotationsvermögen (Malbot, H. u. A.) 590. — Wrkg. des Kupfervitriols (Pichi) 184.
Traubenzucker, Abbau (Wohl) 881. — Best. im Harn (Kistermann) 444; im Leder (Simand) 143. — Fabrikation (Brössler) 674.
Trehalose in d. Pilzen (Bourquelot) 611. — Spaltung in Glykose (Bourquelot) 1033.
Tri-acetyldibromgallussäure (Biétrix) 696.
— antimonit (Cormimboeuf) 250.
— azol (Förster) 606.
— benzoyldibromgallussäure (Biétrix) 696.
Tri-chlor-äthylidenaceton (Wislicenus) 932.
— — brenztraubensäure (Büchner) 821.
— — essigsäure, Elektrolyse (Elbs) 296.
— jodessigsäure (Angeli) 772.
— methyl-äthylen (Kondakow) 383.
— — benzimidazol (Bamberger u. Lorenzen) 736.
— — borat, Einw. v. Borfluorid (Gasselin) 149.
— — tetrahydrochinolin (Ferratini) 309.
— — xanthin (Allen) 214; (Gomberg) 353.
— methylen, Struktur (Armstrong) 809.
— — tricarbonsäureester (Buchner) 725.
— natriumimidosulfonat (Divers u. Haga) 195.
— nitranilin, Einw. v. Phtalylchlorid (Rouffaer) 523.
— oxyaurin aus Brenzkatechin (Caro) 520.
— — oxy-azobenzolcarbonsäure, Darst. (Gesellsch. f. chem. Industrie) 1000*.
— — methylisochinolon (Fritsch) 207.
— — methylisocumarin (Fritsch) 702.
— — sparteïn (Ahrens) 312.
— phenyl-benzoylbuttersäurenitril (Knövenagel u. Weifsgerber) 698.
— — methan (Klingemann) 1020. — Löslichkeit in Benzol (Linebarger) 519.
— — — farbstoffe, blaue, aus d. Disulfos. des Tetramethyldiamidodiphenylmethans (Geigy & Cie.) 288*.
— — — farbstoffe, Darst. (Cassella & Co.) 760*. — Darst. mit Hilfe v. Tetrachlorkohlenstoff (Heumann) 1031*.
— — — thiophen (Liebermann) 881.
— — naphtylmethanfarbstoffe (Farbenfabriken vorm. Beyer & Co.) 1078.
— — oxazol (Japp u. Murray) 646.
— — phenol (Smith) 887.
— — piperazin (Garzino) 213. 783.
— — rosanilin, Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 1103*.
— thioaldehyd, Verh. im Stoffwechsel (Smith) 431.
— — dilactylsäure (Lovén) 514.
Trinkwasser, Best. d. Salpeters. (Schmidt) 583. — Gehalt an Gärung erregenden Spaltpilzen (Schardinger) 218. — Unters. (Van Deventer u. Jürgens) 955.
Trional (Goldmann) 660. — hypnotische Wrkg. (Raimondi u. Mariottini) 489. — als Schlafmittel (Hammerschlag) 909.
Triose (Stone) 881.
Trisazofarbstoff aus Amidonaphtolsulfos. (Dahl & Co.) 1054*. — blauschwarzer substantiver, aus Amidobenzolazonaphtylamin (Dahl & Co.) 872*. — Darst. unter Anwendung v. γ-Amidonaphtoldisulfos. (Cassella & Co.) 1078*.
Trisazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfos. (Cassella, L. & Co.) 1078. — aus Amidonaphtoldisulfosäure (Cassella & Co.) 1056*. — Darst. (Farbenfabriken) 552*.
Trocken-apparat (Storch) 915.

Trocken-ofen (Lonnes) 969.
— schrank, neuer (Kähler, M.) 73.
— substanz, Best. (Lalieu) 667. 958.
Trona (Hilgard) 437.
Tropasäure (Merck) 351.
Tropin, Krystallform (Fock) 928.
Truxillanilsäure (Liebermann u. Sachse) 888.
Truxillsäuren, Konst. (Liebermann und Sachse) 887.
Truxillsäurephenylhydrazid (Liebermann u. Sachse) 888.
Trypsin, Einfl. v. CO_2 (Schierbeck) 745.
Tschernozem (Dunnington u. Whitlock) 438.
Tuberkelbacillen, Einw. höherer Wärmegrade (Bonhoff) 105. — Wachstum auf pflanzlichen Nährböden (Sander) 658. — Wrkg. auf die geformten Elemente des Blutes (Maurel) 748.
Tuberkulin (Kühne) 314. — Wrkg. auf d. geformten Elemente des Blutes (Maurel) 748.
Türkischrotöle, Unters. (Juillard) 185.
Tunicin (Winterstein) 602.
Turmalin (Kunz) 900.
Turmaline, Formel (Kenngott) 1043.
Turpethin (Nicolai) 34; (Kromer) 311.
— säure (Nicolai) 34; (Kromer) 311.
Turpethol (Nicolai) 34; (Kromer) 311.
— säure (Nicolai) 34; (Kromer) 311.
Turpethwurzel (Kromer) 311.
Typhus, Ätiologie (Pfuhl) 910.
— bacillus (Germano und Maurea) 659; (Peré) 741. — Isolierung aus d. Trinkw. (Dunbar) 105. — Unterscheidung vom Bacterium coli commune (Ferrati) 359. — Verh. gg. chem. Agenzien (Köhler) 360.

Über-chlorsäure, Darst. (Caspari) 584.
— mangansaures Kalium (Luckow) 315.
— molybdänsäure (Péchard) 772.
Ulexin (Partheil) 35.
Umlagerung, molekulare (Moody) 388.
Universalgasvolumeter (Lunge) 1.
Unterchlorige Säure, gemischte Anhydride (Seliwanow) 306. 698.
Unterchlorigsäurepentachlororcin (Zincke u. v. d. Linde) 604.
Unterschwefligsaures Natrium (Luckow) 315.
Uramidobarbitursäure (Matignon) 694.
Uran, Best. kleiner Mengen (Bruttini) 1046. — Darst. (Moissan) 559.
— dioxyd, Darst. und spez. Gew. (Hillebrand) 925. — Isomorphie mit Thonerde (Hillebrand) 925.
Uranotil, Krystallform (Pjatnitzky, P.) 125.
Ureïde, mehrbasische (Matignon) 692. — thermische Unters. (Matignon) 826.

Vaccine, Benutzung zur Prüfung d. Wirksamkeit v. Desinfektionsmitteln (Heerwagen) 742.
Valerolaktonessigsäure (Semmler) 298.
Vanadin, Sulfosalze (Krüfs) 927.
Ventilation durch Kleidung (Schierbeck) 617.
Veratrinum crystallisatum (Merck) 353. 702.
Verbrennungs-ofen (Lorenz) 453. — für Elementaranalyse (Kähler und Martini) 998*.
— punkt (Mitscherlich) 553. 683.
— wärme gechlorter Verbb. (Berthelot u. Matignon) 766.
Verdampfungswärme (Bakker, G.) 148.
Verdauung, künstl., Salzsäurebindung (Blum, F.) 113. — d. Nährstoffe (Weiske) 120. — d. Nahrungsbestandteile, Einfluſs des Lichtes (Graffenberger) 59. — durch Pepsin, Einfl. von Chloroform (Bertels) 158.
Verdauungsenzyme, Wrkg. auf das diphtheritische Gift (Gamaleia) 947.
Vergiftung durch Atropin (Binz) 489. — durch Phosphor (v. Jaksch) 489. — durch Pikrins. (Karplus) 488.
Verseidung v. Geweben (Brodbeck) 631*.
Vibrio aquatilis (Weibel) 542.
Vibrionenart, neue, im Brunnenw. (Weibel) 542.
Viskosimeter (Engler) 290.
Voltameter (Öttel) 505.
Volum, kritisches, Best. (Young, S.) 146.
Volumenometer (Tacke) 450.
Vorlauf (Kulisch) 755.
Vorlesungsversuch über Diffusion (Dvořák) 922. — über die Verbrennung des NH, (Schulze) 295. — über Verbrennen von Quecksilber (Rosenfeld) 923. — über Verbrennen v. Zink (Rosenfeld) 923. — mit d. Hempel'schen Ofen (Lüpke) 922.

Wachs, qualitative u. quantitative Unters. (Röttger) 141. — Unters. nach Hübl (Buchner) 326.
Wärme, Fortpflanzung in Krystallen (Jannettaz, E.) 148.
— ausdehnung v. Fll. (Thorpe) 508. 713. — von Paraffinen und Paraffinderivv. (Thorpe u. Jones) 508. 713.
Wasch-apparat (Mann) 764.
— pulver (Kinney, Wenger u. Dunnington) 549.
Wasser, Bakteriologie (Frankland u. Ward) 45. — bakteriologische Unters. (Forster) 45. — Best. d. Härtegrades (Starting, A.) 128. 315; (Schlosser, W.) 128; (Buchner) 230. — Bestimmung im Rohzucker (Herzfeld) 666. — biologische Unters. (Wichmann) 628. — Dissociation (Wijs; Ostwald) 1002. — Extraktion v. Gasen (Bremer) 580. — Flasche zum Schöpfen aus bestimmter Tiefe (Bremer) 580. — gewichtsanalytische Zus. (Dittmar und Henderson) 814. — d. östl. Mittelmeeres (Natterer) 228. — Reinigung durch Sedi-

mentierung (Frankland) 619. — Unters. (Egeling) 135; (Schwonder) 580.
Wasser-analyse, Bestimm. des NH_3 (Gill) 663.
— bad (Voorhees, E. B. u. L. A.) 914.
— dampf, Zers. durch Magnesium (Rosenfeld) 380.
— filter Puritas (Jolles) 166.
— gas, karburiertes (Glasgow) 680.
— kalk (Jehn, K.) 1097.
— stoff, Dichte (Rayleigh) 1058. — Verb. mit Sauerstoff (Warren) 1005.
— — superoxyd, Molekulargewicht und Brechungsvermögen (Carrara) 198. — Nachw. (Griggi, G.) 131; (Stark) 795. — Lösungen, Eigenschaften (Talbot u. Moody) 598.
— strahluftpumpe (Greiner u. Friedrichs) 913.
Wein, Best. d. Acidität (Müller) 440; des Extraktes (Müller) 141; der Phosphors. (Morgenstern u. Pawlinow) 503; Best. d. SO_2 (Ripper) 280; (Kleiber) 581; der Trockensubstanz (Lalieu) 667. — Darst. (Müller) 329. — Gehalt an SO_2, Äthern u. Glycerin (Seifert, W.) 1097. — künstlich gefärbter, Verh. zu Seifenlsg. 667. — Nachw. v. fremden Stoffen u. Farbstoffen (Marouby) 325.
Weine, Abnahme d. Farbstoffgehaltes beim Lagern (Mach u. Portele) 219. — Anwesenheit v. Ameisens. (Khoudabachian) 183. — Best. d. Trockensubstanz (Jean) 960. — Gehalt v. Gesamts. u. Glycerin während d. Gärung u. Lagerung (Mach und Portele) 219. — des Herzoglich Nassauischen Kabinetskellers (Schmitt) 546. — d. italienischen Provinzen Foggia, Bari und Lecce (Chiaromonte) 547. — Mannitgärung (Roos, L.) 1098.
Wein-hefen (Kayser) 838.
— rebe, Blattfallkrankheit (Rumm) 849.
— säure, Formel (Colson) 561. — Nachw. in Citronens. (Stark) 799; u. Best. von Blei (Warington) 711. — stereochemische Formel (Le Bel; Colson) 416.
— statistik für Deutschland (Barth) 675.
— stein, Löslichkeit in verd. A. (Wenger) 342.
Weifs-gufsaluminiumlegierung (Hjelt) 204.
— wein, Darst. (Müller) 329.
Weizen, Düngungsvers. (Cugini) 848.
— mehl, Unterscheidung vom Roggenmehl (Waage) 142.
Weldonprozefs, Rolle des Chlorcalciums (Lunge) 670.
Whartonit (Dana, J. D. u. E. S.) 1085.
Wiesen, Wrkg. d. Düngens und Eggens (Hansen) 847.
Wismut, Gewinnung (Smith, E. A.) 1096. — Einw. auf Chlorwasserstoffs. (Ditte u. Metzner) 253. — Legierungen (Heycock und Neville) 205. — Metallurgie (Matthey) 545. — Trennung v. As (Neher) 319.
— haloide, Reaktionen mit Alkalihaloiden (Field) 818.
Wolframeisen (Wahl) 252; (Poleck u. Grützner) 382.
Wolle, Beizen mit Chrom (Liechti und Hummel) 907. 1098. — Extraktion schädlicher Substanzen (Hanson) 192*.
Wollfett (Liebreich) 1040. — Gewinnung (Griffin, R. B.) 1104*. — Nachweis von fremden Fetten (Helbing u. Passmore) 142. 670; (Graff) 504; (Mente; Graff) 963. — neutrales (Hirzel) 574. — reines (Mente) 661. — Verseifung (Spiegel) 1040.
Würste, Verderben (Oertl) 896.
Wurzelknöllchen d. Erbse, Dimorphismus (Moeller, H.) 107.

Xanthalin (Smith & Co.) 783. — Derivv. (Matignon) 694.
Xanthogensäure (Liebermann u. Bistrzycki) 737.
Xanthonderivate (Schöpff) 303.
Xanthophen (Armstrong) 78.
Xenotim v. Cheyenne Mountain (Penfield) 991.
Xylidin (Michael) 389.
Xylol, Chlorderivate (Claus, A. u. Bayer, R.) 1067.
— formoxim (Söderbaum) 304.
— sulfonsäuren (Moody) 388.
Xylose (Stone u. Test) 826.
Xylol-cyanid (Söderbaum) 304.
— formoin (Abenius u. Söderbaum) 305.
Xylyl-butyramid (Claus) 208.
— isobuttersäure (Claus) 209.
— propion-amid (Claus) 209.
— — säure (Claus) 209.
— rosindulin, Sulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 944*.

Ytterbiumoxyd (Nordenskiöld) 339.

Zellstoff, Darst. (Hagemann, Dittler & Co.) 1104*.
Zentrifuge (Jolles) 315. — im Dienste der Harnunters. (Jolles) 580.
Ziegenmilch, Nachweis in der Kuhmilch (Schaffer) 620.
Zimmt, Unters. (Pfister) 237.
— diazoessigester (Buchner und Dessauer) 516.
— säure (Lüdy) 751.
— — benzoresinoläther (Lüdy) 752.
— — dibromid, Drehungsvermögen (Liebermann) 528.
— — dibromide, optisch aktive (Liebermann u. Hartmann) 887.
— — dichlorid, optisch aktives (Liebermann u. Finkenbeiner) 887.
— — phenylpropylester (Lüdy) 751.

Zink, arsenhaltiges, Reinigung (Lescoeur) 463. — Gewinnung auf nassem Wege (Heinzerling) 285*; durch Elektrolyse (Parker, T., Robinson u. Parker, C. H.) 996*. — maßanalytische Best. (Hinman) 444. 665. — Nachw. (Aller) 858. — technische Best. (v. Schulz u. Low) 443. — Verbrennen (Rosenfeld) 923.
— äthyl, Darst. (Fileti und Cantalupo) 297.
Zinkate der alkalischen Erden (Bertrand) 202.
Zink-eisenmagnesium (Warren) 512.
— fluorid (Poulenc) 720.
— isopropyl (Ragosin) 977.
— staub, Anwesenheit von Ammoniak (Robineau u. Rollin) 512.
— weiſs, verfälschtes (v. John u. v. Fullon) 754.
Zinn, Abscheidung von verzinntem Eisenblech (Twynam) 997*. — Gewinnung aus Zinnschlacken (Muir) 996*.
— eisenlegierung (Headden) 205.
— jodid, Löslichkeit in Jodmethylen (Retgers) 924.
Zinn-kies v. d. Black Hills (Headdon, W. F.) 1084.
— schlacken, Aufschließung (Warren) 366.
Zirkon, künstl. Darst. (v. Chrustschoff) 123.
Zirkularpolarisation (Wulff) 954.
Zucker v. Agave americana (Michaud und Tristan) 21. — Best. im Blut (Seegen) 135. 369; nach Clerget (Breyer und Schweitzer) 137; im Harn (Jolles) 668. — Gärung (Krieger) 482. — in d. Muskeln (Panormoff) 790. — Nachw. (Laquer) 235; v. kleinen Mengen im Harn (Seegen) 136. — reduzierender, Best. (Niboul) 961.
— arten, Birotation u. Hydrazonbildung (Jacobi) 18.
— fabrikation, Anw. d. zweifach schwefligsauren Kalkes (Lachaume) 1049.
— fabrikchemiker, Leitfaden (Preuſs) [1052].
— raffination ohne Nachprodd. (Langen) 591.
— rüben, Krankheiten (Stift) 674. — Phosphorsäuredüngung (Maerker) 117.
— säfte, Gehalt an Magnesia und Kalk (Weisberg) 326.
Zunyit v. der Charter Oak Grube (Penfield) 991.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Universalgasvolumeter (Lunge) 2.
2. Schwefelwasserstoffapparat (Löhndal) 3.
3. Trockenschrank (Kähler) 73.
4. Kühlrohr (Noyes) 145.
5. Schüttelapparat (Spiegelberg) 145.
6. Extraktionsapp. (Graftiau) 228.
7. Gasvolumetrische Best. des Nickels (Syssoyeff) 231.
8. Acidbutyrometer oder Butyrozentrifuge (Gerber) 234.
9. und 10. Heber (Ebert) 289.
11. Viskosimeter (Engler) 290.
12 — 14. Kolorimetrische Doppelpitte (Hoppe-Seyler) 291.
15. Best. des S in der Nitrocellulose (v. Keussler) 318.
16 und 17. Bestimmung eines O-Gehaltes im Blei (Lunge und Schmidt) 367 und 368.
18. App. für Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen (Jaffé) 409.
19—21. Kupfer- und Eisenblasen (Ebert) 410.
22. Thermosäule mit Akkumulator (Elbs) 411.
23. Cerberinkrystalle (Plugge) 427.
24. und 25. Quecksilberluftpumpe (Raps) 449.
26. und 27. Volumenometer (Tacke) 450.
28. und 29. Glüh-(Verbrennungs-)ofen (Lorenz) 453 und 454.
30. Beckmann'scher Siedeapparat (Roloff) 457.
31. Allgem. Methode der chem. Synthese (Pictet) 459.
32. Apparat für fraktionierte Destillation (Mitscherlich) 553.
33—35. Saug- und Druckapparat (Reatz) 554.
36. Schüttelapparat (Keller) 555.
37. Flasche zum Schöpfen von Wasser (Bremer) 580.
38. Best. des Fluors (Carnot) 629.
39. Extraktionsapparat für Extrakte (v. Ledden-Hulsebosch) 664.
40. Druckregulator bei Destillationen (Garzino) 681.
41. und 42. Apparat zur Reduktion des Barometerstandes auf 760 mm (Böckhout) 682.
43. und 44. Gasentwicklungsapparat (Greiner und Friedrichs) 682.
45. und 46. Schwefelwasserstoffapp. (Ostwald) 683.
47—49. Verschlufsvorrichtung f. H_2S (Frey) 684.
50. Destillation im Vakuum (Michael) 685.
51. Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung (Michael) 686.
52. Apparat zum Heifsfiltrieren (Michael) 686.
53. Elektrischer Ofen (Saladin) 687.
54. Flaschenbürette 761.
55. und 56. Elektrischer Ofen (Moissan u. Violle) 761 und 762.
57—59. Destillationskühler (Donath) 763.
60. Schüttelapparat (Gebek und Stutzer) 763.
61. Absorptions- u. Waschapparat (Mann) 764.
62. Präzisionsthermoregulator (Porges) 764.
63. und 64. Ionengeschwindigkeiten (Whetham) 770.
65. Mischkrystalle (Schröder van der Kolk) 772.
66. Einw. v. Cl auf p-Diazotoluolsulfosäure (Remsen und Dashiell) 781.
67. Destillationsapparat für N-Best. (Stock) 795.
68. und 69. Transportgefäfs für SO_3 (Hensgen) 814.

70. Best. des N im Salpeter (Stoklasa) 857.
71. Best. der Holzfaser in Futtermitteln (Thörner) 861.
72. Wasserstrahlluftpumpe (Greiner und Friedrichs) 913.
73. Elektrischer Ofen (Ducretet u. Lejeune) 914.
74. Entleeren grofser Flaschen (Voorhees) 914.
75. Vakuumtrockenapparat (Storch) 915.
76. und 77. Thermoregulator (James) 916.
78. Quecksilberluftpumpe (Santel) 917.
79—81. Extraktionsapparat (Wiley) 918.
82. Diffusionsappafat (Dvořak) 922.
83. und 84. Best. des Phosphors im Stahl (Dudley und Pease) 957.
85. Bestimmung d. Harnstoffes (Colquhoun) 962.
86. Trockenschrank (Lonnes) 969.
87. und 88. Verbrennungsofen (Kähler u. Martini) 998.
89. Gasverdichtungsmanometer (Rayleigh) 1058.
90. Apparat zur Best. d. Löslichkeit (Lineberger) 1062.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

NZRb. N. Z. Rüb.-Zucker-Ind.
Ö. Österr. Z. Berg-Hütt.
ÖU. Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw.
Or. L'Orosi.
Pap. Pap.-Ztg.
PAr. PFLÜGER's Arch.
Sucr. Sucrerie indigène.
SWi. Stzgsber. Akad. Wiss. Wien.
TAM. Transact. Am. Inst. Min. Eng.
TBr. Transact. Inst. Brewing London
Th. Thonind.-Ztg.
TMon. Therap. Monatsh.
Tech. TSCHERMACK's Mitt.

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 | 2 | 3
7 DAYS
4 | 5 | 6

2-HR USE

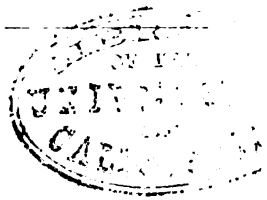
[redacted]
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

NON-CIRCULATING BOOK

Anderweite Abkürzungen im Text.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°. bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schm[illegible]punkt.
Fl. Fl[illegible]it.
Ggw[illegible]rt.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff. Kohl[illegible]wasserstoff
konz. konz[illegible]t.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monogr[illegible]phie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Raktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schw[illegible] löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikr[illegible] skop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

[illegible]citaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet z. B. 24[illegible]te (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.